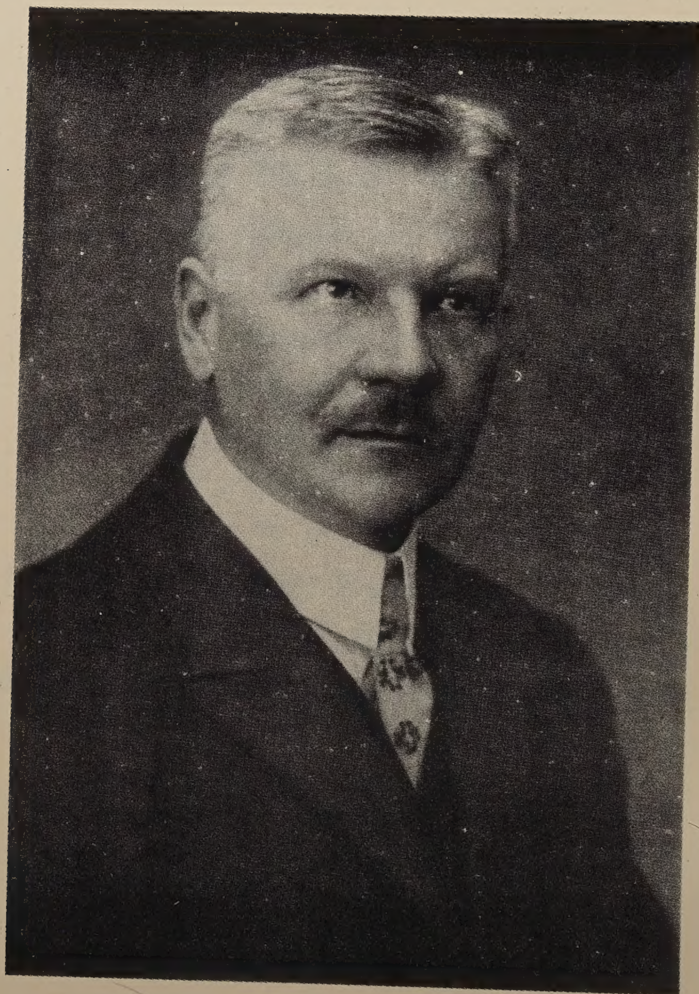
ACTA PHYSICA POLONICA

VOL. VI, FASC. 2

WILNO 1937

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

First reprint by PWN — Polish Scientific Publishers 1969



Alfred DENIZOT

1873—1937

Le Professeur Alfred DENIZOT, décédé le 23 février 1937 à Poznań, était né dans cette même ville le 21 octobre 1873, où il fit aussi ses etudes secondaires, achevées en 1893. Il étudia ensuite à l'Université de Berlin, sous la direction de professeurs WARBURG, PLANCK et d'autres. Sa thèse de doctorat qui tractait la conductibilité électrique du verre était basée sur un travail expérimental, effectué sous la direction du Professeur WARBURG. Il fut promu docteur en philosophie en été 1897. Il travailla ensuite en qualité d'asssistant du Professeur DORN à l'Université de Halle, puis à Aix-la-Chapelle, où il etait occupé à l'Ecole Polytechnique de cette ville, tout en travaillant au Laboratoire de physique du Professeur WÜLLNER. Pendant la période de 1900 jusqu'à 1907 il fut collaborateur de la Commission Impériale d'Etalonnage des Poids et Mesures à Berlin et en même temps assistant pour la géométrie, la statique graphique, la mécanique technique et la physique à l'Ecole Polytechnique de Charlottenburg. En 1907 vers la fin de septembre il quitta l'Allemagne et s'établit à Léopol, où d'abord il devint chargé de cours pour la géométrie descriptive à l'Ecole Polytechnique de cette ville, mais bientot après, à partir du 1 novembre 1908, on lui confia la chaire de mécanique générale et analytique à cette Ecole; il enseigna en qualité de professeur extraordinaire d'abord, un an après il devint professeur titulaire. En 1910 il s'est fait agréger en qualité de chargé de cours pour la physique à l'Université Jean Casimir à Léopol.

Le 1 avril 1919 il fut nommé Professeur de physique expérimentale à l'Université de Poznań. On lui donna pour installer un Laboratoire de Physique le local de l'ancien „Département Physique" de l'„Académie" qui avait existé du temps de la domination allemande. Le manque d'un outillage scientifique convenable présenta d'énormes difficultés, car la collection modeste des appareils scientifiques que les Allemands avaient laissée fut en partie détruite ou dispersée pendant la guerre.

Le Professeur DENIZOT ne s'est pas découragé par ces difficultés, il commença ses cours et dirigea les travaux pratiques, au commencement sans même avoir d'assistants; il compléta peu à peu la collection d'appareils (souvent à ses propres frais) et forma ses premiers assistants.

Bien que le Laboratoire fut ensuite agrandi, quelques salles y ayant été ajoutées, il était néanmoins trop petit pour qu'on ait pu y entreprendre des recherches à une échelle quelque peu plus vaste, en dehors des cours et des travaux pratiques. Le projet de la construction d'un nouveau bâtiment pour le Laboratoire de Physique était le plus grand souci du Professeur DENIZOT jusqu'à la fin de ses jours; il a élaboré un projet détaillé de ce bâtiment et il ne cessait pas de faire toutes les démarches nécessaires pour réaliser ce projet.

Le Professeur DENIZOT a publié 53 travaux scientifiques, en polonais et dans des langues étrangères, dont les sujets principaux étaient: le mouvement relatif des corps (le pendule de FOUCAULT), la chute des corps dans le champ terrestre et d'autres problèmes semblables, ainsi que des problèmes du domaine de la thermodynamique. Il a initié des recherches entreprises par ses collaborateurs dans son laboratoire sur l'arc électrique, les vibrations ultrasonores, les applications des ondes électriques courtes, la fluorescence.

Les personnes qui l'ont connu de plus près et surtout ses collaborateurs sont unanimes à reconnaître qu'il a toujours fait preuve d'un grand courage civique, un sentiment profond de justice et de l'amour de la vérité.

Comme professeur de l'Université de Poznań il jouissait de la pleine confiance de ses assistants et des étudiants et il était sincèrement aimé par eux. Il était un grand ami de la jeunesse.

Il était decoré de la Légion d'honneur en récompense de ses mérites pour le rapprochement franco-polonais (il était membre de la Societé Polono-Française). En automne 1936 il a promu docteur honoris causa de l'Université de Poznań le President de la République Professeur Docteur I. MOŚCICKI.

Le Professeur DENIZOT était membre de l'Academie de Sciences dei Nuovi Lincei à Roma, de la Section de Varsovie de la Société Polonaise de Physique et d'autres sociétés scientifiques. Il a pris part à presque tous les congrès des Physiciens Polonais en y présentant des rapports et en présidant les débats dans les sections.

Sa mort met en deuil la Société Polonaise de Physique et surtout ses collaborateurs intimes.

A. JABŁOŃSKI

Ś. † P.

Alfred DENIZOT

Dnia 23 lutego zmarł w szpitalu Przemienienia Pańskiego w Poznaniu prof. dr Alfred DENIZOT.

Ś. p. Alfred DENIZOT urodził się 21 października 1873 r. w Poznaniu, gdzie też ukończył gimnazjum realne w r. 1893. Studja wyższe odbywał na Uniwersytecie Berlińskim, studjując między innymi pod kierownictwem prof. WARBURGA i prof. PLANCKA. Pracę doktorską na temat przewodnictwa elektrycznego szkła wykonał pod kierownictwem prof. WARBURGA. Promocja na stopień doktora filozofii odbyła się w lecie roku 1897. Po uzyskaniu doktoratu pracował w charakterze asystenta prof. DORNA na uniwersytecie w Halle, później zaś w wyższej szkole technicznej w Akwizgranie, pracując jednocześnie w laboratorium fizycznym prof. WÜLLNERA.

Od roku 1900 do 1908 był współpracownikiem „Kaiserliche Normaleichungskomission" w Berlinie jednocześnie pełniąc funkcje asystenta geometrii i statyki wykreślnej oraz mechaniki technicznej i fizyki w wyższej szkole technicznej w Charlottenburgu. W końcu września 1907 roku przenosi się do Lwowa. Obejmuje początkowo docenturę geometrii wykreślnej na Politechnice Lwowskiej, wkrótce jednak, bo 1 listopada 1908 roku, obejmuje katedrę mechaniki ogólnej i analitycznej w charakterze profesora nadzwyczajnego, a po upływie roku w charakterze profesora zwyczajnego tejże uczelni.

W roku 1910 zostaje habilitowany jako docent fizyki Uniwersytetu Jana Kazimierza.

1 kwietnia roku 1919 zostaje powołany przez Naczelną Radę Ludową na katedrę Fizyki Doświadczalnej w Uniwersytecie Poznańskim. Zakład Fizyczny otrzymuje lokal dawnego „Oddziału Fizycznego" niemieckiej „Akademii". Lokal ten, który w czasie wojny był zamieniony na szpital i z którego usunięte były wszelkie urządzenia, przystosowuje do użytku i zajmuje się z całą energią jego urządzeniem. W ten sposób powstaje bardzo skromny zakład, czynny od samego początku istnienia Uniwersytetu Poznańskiego. Ogromne trudności powstają z powodu braku odpowiednich pomocy naukowych, skromny bowiem zbiór przyrządów pozostały po Niemcach uległ w czasie wojny częściowemu zniszczeniu lub zdekompletowaniu.

Ś. p. prof. A. DENIZOT nie zraża się jednak tymi trudnościami—prowadzi wykłady i ćwiczenia nie mając początkowo do pomocy nawet asystentów.

W roku 1920 wybucha w gmachu mieszczącym Zakład pożar—w czasie gaszenia pożaru zostają zasypane gruzem i zalane wodą przyrządy przygotowane do wykładu. Pomimo, iż sufit nad salą wykładową grozi zawaleniem, nie waha się ś. p. A. DENIZOT własnoręcznie wynosić przyrządy i urządzenia ścienne z sali wykładowej. Po wykryciu w kilka miesięcy później kradzieży przyrządów w zakładzie, sam pełni „służbę nocną" strzegąc zbioru przyrządów od dalszych kradzieży.

Pomimo rozszerzenia Zakładu przez dodanie kilku pokoi, był on jeszcze zbyt szczupły do prowadzenia obok wykładów i ćwiczeń również i prac badawczych w szerszym zakresie. Myśl o budowie nowego zakładu była do ostatnich lat główną troską ś. p. prof. DENIZOTA—opracował on szczegółowy plan przyszłego gmachu fizyki i zabiegał o jego realizację.

Zmarły ogłosił drukiem w pismach polskich i zagranicznych 53 prace naukowe i artykuły, których głównymi tematami były: ruch względny ciał (wahadło FOUCAULTA, spadek ciał w polu ziemskim i inne) oraz zagadnienia z zakresu termodynamiki. Z inicjatywy ś. p. prof. DENIZOTA zostały rozpoczęte przez Jego współpracowników w Jego zakładzie badania nad łukiem elektrycznym, ultradźwiękami, zastosowaniami krótkich fal elektromagnetycznych oraz fluorescencją.

Jak to stwierdzają osoby, które ze zmarłym się częściej stykały, a specjalnie jego współpracownicy, odznaczał się on wielką odwagą cywilną, poczuciem sprawiedliwości i umiłowaniem prawdy. Jeszcze w czasie pobytu w Berlinie wypowiada się otwarcie przeciwko prześladowaniom naszej mowy ojczystej, co spotyka się z ostrym przyjęciem ze strony niemieckiego otoczenia. Nie pociągnęły jednak te Jego wystąpienia żadnych dla niego przykrych następstw, szanowano bowiem w ówczesnym świecie naukowym wolność słowa. Jako profesor Uniwersytetu Poznańskiego był on otoczony zaufaniem i miłością swych asystentów i słuchaczy. Był wielkim przyjacielem młodzieży, często stając w jej obronie; narażał się nieraz z tego powodu na przykrości, ale zawsze miał w pamięci, jak to często wspominał, walki o Lwów, gdzie młodzież pierwsza stanęła po walki oddając bez wahania swe życie;

(w walkach tych uczestniczył również osobiście prof. DENIZOT, za co został odznaczony krzyżem obrony Lwowa).

Poza wspomnianym wyżej krzyżem „Obrony Lwowa” za zasługi na polu zbliżenia polsko-francuskiego (zmarły był członkiem towarzystwa Polsko-Francuskiego) odznaczony był ś. p. prof. DENIZOT francuską „Legią Honorową”. Na jesieni roku 1936 promuje na doktora h. c. Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Prof. dr I. MOŚCICKIEGO.

Ś. p. DENIZOT był członkiem Accad. d. Scienze Nuovi Lincei w Rzymie, Oddziału Warszawskiego Pol. Tow. Fiz. i szeregu innych towarzystw naukowych. Uczestniczył on prawie we wszystkich Zjazdach Fizyków Polskich wygłaszając referaty i przewodnicząc na sekcjach.

Śmierć ś. p. prof. dr Alfreda DENIZOTA okryła żałobą Polskie Towarzystwo Fizyczne, szczególnie zaś najbliższych Jego współpracowników.

A. JABŁOŃSKI

Bibliographie

1. Über das elektrische Leitungsvermögen des Glases. Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde von der Facultät der Friedrich-Wilhelm-Universität, Berlin (1897).
2. Die specifische Wärme des verflüssigten Ammoniaks. *ZS. f. d. ges. Kälteind.* **6**, 4 (1899).
3. Die specifischen Eigenschaften der schwefligen Säure nach Untersuchungen von E. MATHIAS. *ZS. f. d. ges. Kälteind.* **6**, 64 (1899).
4. Über ein Pendelproblem von EULER. *Verh. d. D. Phys. Ges.* **3**, 213 (1901).
5. O pewnym zagadnieniu EULERA dotyczącym ruchu wahadła. *Prace Mat. Fiz.* **13**, 1 (1902).
6. Zur mathematischen Theorie des zweiten Hauptsatzes. *ZS. f. d. ges. Kälteind.* **8**, 101, 192 (1901).
7. Zur mathematischen Behandlung des zweiten Hauptsatzes. *Ann. d. Phys.* **7**. 357 (1902).
8. Zur mathematischen Behandlung des zweiten Hauptsatzes. *Ann. d. Phys.* **8**, 927 (1902).
9. O ujęciu matematycznym drugiej zasady termodynamiki. *Wiad. Mat.* **6**, 50 (1902).
10. Rozwiązanie zadania geometrycznego. *Wiad. Mat.* **6**, 143 (1902).
11. Zur Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente. *Ann. d. Phys.* **13**, 193 (1903).
12. Przyczynek do teorii odwracalnych ogniw galwanicznych. *Wiad. Mat.* **8**, 47 (1904).
13. Theorie der relativen Bewegung mit einer Anwendung auf das Problem der Bewegung eines Körpers an der Oberfläche der rotierenden Erde sowie auf den FOUCAULTschen Pendelversuch. *Bull. de l'Ac. de Sc. et d. Lettr.* (**A**), 449 (1904).
14. Zur Theorie der relativen Bewegung und des FOUCAULTschen Pendelversuchs. *Phys. ZS.* **6**, 342, 559, 667, 745 (1905); **7**, 507 (1906).
15. Zur Theorie der relativen Bewegung und des FOUCAULTschen Pendelversuchs. *Ann. d. Phys.* **18**, 299 (1905).
16. Über das FOUCAULTsche Pendel. *Sitz. Ber. d. Berl. Math. Ges.* **5**, 78 (1907).
17. Przyczynek do teorii aksonometrii. *Prace Mat. Fiz.* **18**, 61 (1907).
18. Über die axonometrischen Verkürzungsverhältnisse. *Sitz. Ber. d. Kais. Ak. d. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Cl.* **IIa**, **117** (1908).
19. O zastosowaniu ruchu względnego do wahadła FOUCAULTA. *Vestnik IV Zjezdu Prirodozpytců a Lekarů v Praze*, 248 (1908).
20. KOPERNIK a rozwój mechaniki. *Czasopismo Techniczne*, Lwów (1911).
21. Contribution à la theorie de la chute des corps, en ayant égard à la rotation de la terre. *Proc. of the Fifth Int. Congr. of Mathematicians*, Cambridge (1913).
22. O pewnym nowym sposobie wykreślnym wyznaczania momentów bezwładności i momentów odśrodkowych przekrojów płaskich. *Czasopismo Techniczne*, Lwów (1913).

23. Zur zeichnerischen Ermittlung der Trägheitsmomente und Zentrifugalmomente. *ZS. d. Ver. D. Ing.* 1028 (1913).
24. Das FOUCAULTsche Pendel und die Theorie der relativen Bewegung. Leipzig und Berlin. Verl. von B. G. Teubner (1913).
25. Zur Theorie der relativen Bewegungen eines starren Massensystems nebst Anwendung auf das FOUCAULTsche Gyroskop. *Sitz. Ber. d. Kais. Ak. d. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl.* **IIa**, **123**, 903 (1914).
26. Über die Konstante des STEFAN-BOLTZMANNschen Strahlungsgesetzes. *Sitz. Ber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl.* **IIa**, **123**, 925 (1914).
27. Über FOUCAULTspendel und Gyroskop. *Jahr. Ber. d. D. Math.-Ver.* **23**, 445 (1914).
28. Zur zeichnerischen Ermittlung des Schwerpunktes eines Trapezes. *Öster. Wochenschrift f. d. öffentl. Baudienst.* (1916).
29. O zagadnieniu DE SAINT-VENANTA. *Prace Matem.-Fiz.* **28**, 18 (1917).
30. O przestrzeni i czasie w świetle badań fizycznych. Lwów (1918).
31. O swobodnym spadaniu ciał. *Wiad. Mat.* **23** (1919).
32. Uzasadnienie termodynamiczne ciśnienia promieniowania. *Prace Naukowe Uniw. Pozn. Sekc. matem.-przyr.* Nr. 1. Poznań (1921).
33. Przyczynek do kinematyki ciała sztywnego. *Wiad. Mat.* **26**, 57 (1922).
34. Jean Henri FABRE. *Przyr. i Techn.* **3**, 496 (1924).
35. Sur le rapport du coëfficient de dilatation à la chaleur specifique des corps. *C. R. du Congrés de Grenoble de l'Assoc. Franc. pour l'Avanc. des Sc.* **2** (1925).
36. Sur le rapport de la chaleur specifique à la temperature. *Bull. de la Soc. des Amis des Sc. de Poznań. Sér. B. Sc. Math. et Natur.* **1** (1926).
37. Sur le rapport de le chaleur specifique à la temperature. *C. R. du Congr. de Lyon de l'Assoc. Franc. pour l'Avanc. des Sc.* (1926).
38. Sur un phénomene observé par GUGLIELMINI à Bologne en 1791. *Bull. de la Commiss. des Sc. math. et natur. Sér. B.* **3**, 13 (1928).
39. Critique de la théorie usuelle du pendule de FOUCAULT. *Bull. de la Commiss. des Sc. math. et natur. Sér. B.* **3**, 23 (1928).
40. Sur le rapport du coëfficient de dilatation à la chaleur specifique et au coëfficient de compressibilité. *Atti del Congresso Internazionale dei Matematici*, Bologna, **6**, 103 (1928).
41. Sur un phénomène observé par GUGLIELMINI à Bologne en 1791. *Atti del Congresso Internazionale dei Matematici*, Bologna, **6**, 475 (1928).
42. Sur une relation entre la chaleur specifique et la temperature. *Atti del Pont. Acc. del. Scienze.* **A**, **82**, 344 (1929).
43. Zur Theorie des Gyroskops von FOUCAULT. *Ver. d. III Int. Kongr. f. techn. Mathem.* **2**, 455 (1931).
44. De motu relativo corporum. *Scient. Nuntius Radiophonicus. Pont. Acc. Scient.-Nuovi Lincei*, Nr. 3, p. 3/4, Città del Vaticano (1931).
45. Jan Jerzy HAGEN; wspomnienia pośmiertne. *Wiad. Mat.* **33**, 7 (1931).
46. De motu relativo corporum. *Scient. Nuntius Radiophonicus. Pont. Acc. Scient.—Nuovi Lincei*, Nr 3, p. 3/4, Città del Vaticano (1931).

47. Prof. dr Augustyn BISTRZYCKI. Ku uczczeniu 70-lecia urodzin. *Przemysł Chemiczny*, 271 (1932).
48. De theoria pro gyroscopio FOUCAULT. *Scientiarum Nuntius Radiophonicus. Pont. Acc. Scient.-Nuovi Lincei.* Nr. 15, p. 3/4, Città del Vaticano (1932).
49. Sur le mouvement d'un systéme déformable particulier. *Acti Pontif. Acad. Scientiarum Novi Lincei*, 87, 113 (1933).
50. On relative motion. *Proc. of the Fourth Intern. Congr. for Appl. Mech.* Cambridge, 173 (1934).
51. Sur le mouvement relatif. *Acta Phys. Pol.* **3**, 81 (1934).
52. On relative motion. *Wiad. Mat.* **39**, 8 (1935).
53. Wojna trzydziestoletnia. Z XIV Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Polskich, str. 16, Poznań (1935).

Calcul vectoriel de la réfraction dans un prisme en dehors de la section principale

Wektorowe ujęcie przejścia promieni przez pryzmat poza płaszczyzną przecięcia głównego

Par Mikołaj SZULC, Varsovie, Laboratoire de Physique Théorique de l'Université de Joseph Piłsudski

(Manuscrit reçu le 3 février 1937)

En exprimant les lois de la réflexion et de la réfraction sous la forme vectorielle nous avons obtenu des expressions vectorielles qui correspondent aux formules que nous avons données dans la note précédente (*3*). Elles se distinguent des relations de M. SILBERSTEIN (*2*) par leur forme plus générale, contenant trois indices de réfraction et tenant compte des réflexions intérieures. L'utilisation d'un schème vectoriel à côté d'un procédé graphique présente une simplification du problème.

Le calcul vectoriel de la réfraction en dehors de la section principale du prisme offre une simplification du problème. La théorie vectorielle concernant ce sujet a été donnée par M. SILBERSTEIN (*2*). L'auteur introduit les éléments Θ, Φ et Θ', Φ' (Θ, Θ'—angles formés par les rayons et l'arête du prisme; Φ, Φ' — angles formés par les plans passant par le rayon incident respectivement le rayon émergent et l'arête du prisme, et la première face), qui déterminent les rayons incident et émergent.

Les éléments Θ, Φ et Θ', Φ' n'ont pas de caractère symétrique par rapport à la première et à la deuxième face du prisme, et les expressions définitives qui relient les éléments d'émergence aux éléments d'incidence n'ont pas une forme vectorielle.

Il serait un peu embarrassant d'obtenir des rélations générales, dans lesquelles on tiendrait compte des trois milieux optiques (séparés par les deux faces formant le prisme) et des réflexions intérieures, à l'aide de ces éléments qui n'éxpriment pas directement les lois de DESCARTES.

Ces faits m'ont suggéré l'idée d'établir les relations vectorielles pour le passage des rayons en dehors de la section principale d'une façon plus générale, analogue à ce que j'ai déja fait dans la note précédénte (*3*).

Si l'on se propose de développer un calcul vectoriel de la réfraction en dehors de la section principale, il est naturel qu'on prenne comme point de départ la représentation vectorielle des lois de DESCARTES.

Un plan qui sépare deux milieux optiques d'indices n_1, n_2 sera représenté par le vecteur normal (de longueur unité) **N**. En introduisant les vecteurs $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_1'$, **S**, ayant les directions des rayons incident, réfléchi et réfracté, et les valeurs scalaires ègales aux indices de réfraction des milieux optiques par lesquels ils passent, on peut donner aux lois de DESCARTES la forme d'un produit vectoriel:

$$[\mathbf{NS}] = \text{vecteur constant}$$

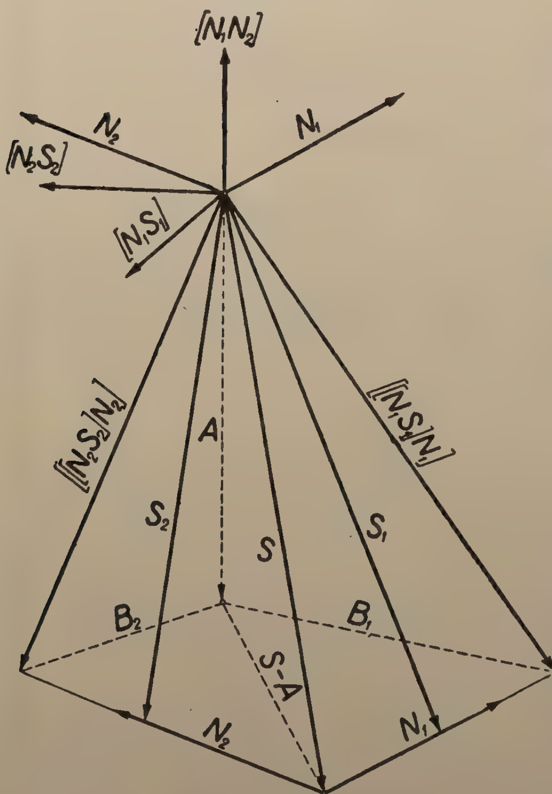


FIG. 1.

qui exprime les lois de réflexion et de réfraction, ainsi que la loi de conservation du plan d'incidence. Le changement du sens des vecteurs **N** et **S** n'a aucune influence sur le produit vectoriel, cette propriété permettant de changer le sens de propagation du rayon lumineux.

Suivant l'idée de LAVILLE (*1*), considérons un tétraèdre ou, dans notre cas, une pyramide formée de cinq plans représentés par les cinq vecteurs $\mathbf{N}_1$, $\mathbf{N}_2$, $[\mathbf{N}_1\mathbf{S}_1]$, $[\mathbf{N}_2\mathbf{S}_2]$, $[\mathbf{N}_1\mathbf{N}_2]$.

Les deux prémiers représentent la première et la deuxième face du prisme, le troisième et le quatrième les plans d'incidence et d'émergence et le dernier qui a la direction de l'arête du prisme représente le plan de la section principale.

Le vecteur **S** qui a la direction du rayon passant à l'intérieur du prisme est situé dans les plans d'incidence et d'émergence, c'est-à-dire il forme l'intersection de ces deux plans.

Les vecteurs $\left[[\mathbf{N}_1\mathbf{S}_1]\mathbf{N}_1\right]$ et $\left[[\mathbf{N}_2\mathbf{S}_2]\mathbf{N}_2\right]$ sont les projections des vecteurs $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}$ sur la première face du prisme, et des vecteurs $\mathbf{S}_2$ et $\mathbf{S}$ sur la deuxième face. Les vecteurs $\mathbf{B}_1$ et $\mathbf{B}_2$ sont leurs projections sur le plan de la section principale, base de notre pyramide.

La hauteur de la pyramide est donnée par les vecteur $\mathbf{A}$, ayant la direction du vecteur $[\mathbf{N}_1\mathbf{N}_2]$ (arête du prisme).

Les relations

$$\left[[\mathbf{N}_1\mathbf{S}_1]\mathbf{N}_1\right] = \mathbf{A} + \mathbf{B}_1\,; \quad \left[[\mathbf{N}_2\mathbf{S}_2]\mathbf{N}_2\right] = \mathbf{A} + \mathbf{B}_2 \tag{2}$$

fournissent des expressions reliant les vecteurs projections $\mathbf{B}_1$ et $\mathbf{B}_2$ directement aux lois de DESCARTES;

$$\left|[\mathbf{N}_1\mathbf{S}_1]\right| = \left|\mathbf{A} + \mathbf{B}_1\right| \text{ et } \left|[\mathbf{N}_2\mathbf{S}_2]\right| = \left|\mathbf{A} + \mathbf{B}_2\right|. \tag{3}$$

Pour obtenir les éléments vectoriels qui déterminent la direction du rayon émergent dans l'espace, il est nécessaire d'exprimer le vecteur $\mathbf{S}_2$ par les vecteurs connus $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$. Lé tétragone formant la base de la pyramide ($\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{N}_1$; $\mathbf{B}_2 \perp \mathbf{N}_2$) donne la relation

$$|\,\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2\,| = |\,\mathbf{S} - \mathbf{A}\,|\, \sin\varphi, \tag{4}$$

où φ est l'angle du prisme. En élevant au carré l'expression (4) et en tenant compte de ce que $\mathbf{S} - \mathbf{A} \perp \mathbf{A}$, nous pouvons éliminer le vecteur inconnu $\mathbf{S}$ (car $\mathbf{S}^2 = |\mathbf{S}|^2 = n^2$, carré de l'indice de réfraction du prisme).

Il en résulte la formule

$$\mathbf{S}^2 = \frac{(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2)^2}{[\mathbf{N}_1\mathbf{N}_2]^2} + \mathbf{A}^2 \tag{5}$$

qui nous donne déjà la solution du problème, car, ayant les vecteurs $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}_2$, le rayon émergent $\mathbf{S}_2$ est déterminé ($|\mathbf{S}_2| = n_3$).

Sa direction (l'angle d'émergence et azimut) est donnée par

$$\left|\mathbf{A} + \mathbf{B}_2\right| = \left|[\mathbf{N}_2\mathbf{S}_2]\right| = \sin\alpha_2,$$

$$\frac{|\,\mathbf{A}\,|}{|\,\mathbf{B}_2\,|} = tg\,\delta_2. \tag{6}$$

En introduisant les valeurs scalaires des vecteurs $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ dans la formule (5) il est facile de vérifier qu'elle est identique avec la formule générale de la réfraction en dehors de la section principale du prisme (formule 17 de notre note précédente (*3*)).

Pour obtenir une formule analogue plus générale comprenant les réflexions intérieures, considerons le rayon $\mathbf{S}'$, réfléchi sur la deuxième face

du prisme, ou plutôt sa projection **S′ — A** (voir la fig. 2) sur le plan de la section principale.

Le vecteur $\mathbf{B}'_3$, associé au vecteur réfléchi **S′**, est défini par la projection du vecteur **S′ — A** sur la première face du prisme. On voit sur la figure que sa valeur scalaire est égale à la valeur de la projection du vecteur **S — A** sur la deuxième face d'un prisme dont l'angle φ aurait la valeur double.

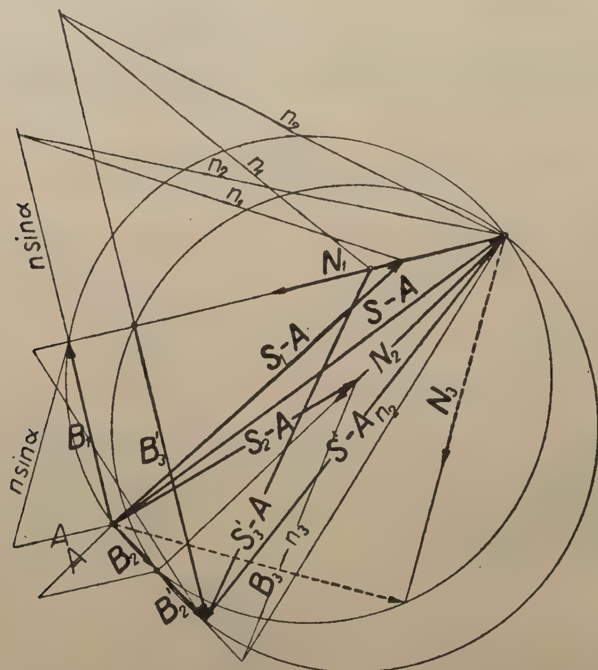


FIG. 2

Suivant le même raisonnement appliqué à plusieurs réflexions intérieures, nous obtenons après *k* réflexions

$$|\mathbf{B}^{(k)}_{k+2}| = |\mathbf{B}_{k+2}|, \qquad (7)$$

où le vecteur $\mathbf{B}_{k+2}$ est la projection du vecteur **S — A** sur la deuxième face du prisme dont l'angle serait $(k+1)\,\varphi$.

En considérant le tétragone formé par les vecteurs $\mathbf{B}_1$, $\mathbf{B}_{k+2}$,

$$c_1\,\mathbf{N}_1, \quad c_{k+2}\,\mathbf{N}_{k+2}, \; (c_1 = (\mathbf{N}_1\,\mathbf{S}), \quad c_{k+2} = (\mathbf{N}_{k+2}\,\mathbf{S})$$

ou $\mathbf{N}_{k+2}$ est le vecteur unité normal à la deuxième face du prisme dont l'angle est $(k+1)\,\varphi$, nous obtenons l'éxpression

$$|\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_{k+2}| = |\mathbf{S} - \mathbf{A}| \sin (k+1) \varphi, \tag{8}$$

d'où résulte la formule la plus générale

$$\mathbf{S}^2 = \frac{(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_{k+2})^2}{[\mathbf{N}_1 \, \mathbf{N}_{k+2}]^2} + \mathbf{A}^2 \tag{9}$$

(identique avec la formule (18) de (*3*) où $\mathbf{A}^2 = \omega_1^2 n_1^2 = \omega_{k+2}^{(k)^2} n_3^2$); si l'on tient compte de (7), elle permet d'évaluer les éléments du rayon émergent $\mathbf{S}_{k+2}^{(k)}$, réflechi k fois à l'intérieur du prisme:

$$\mathbf{A}^2 + \mathbf{B}_{k+2}^{(k)^2} = n^2 \sin^2 \alpha_{k+2} \, ,$$

et

$$\frac{|\mathbf{A}|}{|\mathbf{B}_{k+2}^{(k)}|} = tg \, \delta_{k+2}^{(k)} \, ,$$

où $n = n_3$, si $k = 0, 2, 4, \ldots$ et $n = n_1$, si $k = 1, 3, 5, \ldots$

La figure 2 donne aussi une solution graphique du problème, permettant de construire à l'aide des vecteurs connus $\mathbf{S}^{(k)} - \mathbf{A}$, $\mathbf{B}_{k+2}^{(k)}$, $\mathbf{A}$ et de la valeur numérique de l'indice de réfraction du milieu optique traversé par le rayon émergent la direction dans l'espace du rayon $\mathbf{S}_{k+2}^{(k)}$.

Nous pouvons appliquer la formule générale (9) aux mêmes cas particuliers qui ont été discutés dans la note précédente.

La condition du passage dans la section principale du prisme est la disparition du vecteur $\mathbf{A}$ (la hauteur de la pyramide devient nulle).

En nous servant de la pyramide, nous pouvons aussi écrire les conditions auxquelles le rayon intérieur subit une réflexion totale:

Pour la première face:

$k = 1, 3, 5, \ldots$

$$|[\mathbf{N}_{k+2} \, \mathbf{S}]| > |\mathbf{S}_{k+2}^{(k)}|, \qquad |\mathbf{S}| = n_2;$$

$$|\mathbf{S}_{k+2}| = n_2.$$

Pour la deuxième face:

$k = 0, 2, 4, \ldots$

$$|[\mathbf{N}_{k+2} \, \mathbf{S}]| > |\mathbf{S}_{k+2}^{(k)}|,$$

$$|\mathbf{S}_{k+2}| = n_3.$$

Les formules vectorielles ont le même contenu que celles qui ont été publiées dans la note précédente, mais leur forme permet d'utiliser un schème vectoriel à côté d'un procédé graphique, ce qui présente une simplification considérable.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus vifs à M. le Professeur C. BIAŁOBRZESKI pour sa bienveillance ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.

Streszczenie

Wyrażając prawa odbicia i załamania w formie wektorowej, uzyskano proste związki wektorowe, odpowiadające wzorom ogólnym podanym w pracy poprzedniej (*3*).

Otrzymane związki przechodzą w związek, określający przejście w płaszczyźnie przecięcia głównego, przy zachowaniu swej formy wektorowej.

W odróżnieniu od zależności SILBERSTEINA (*2*) wiążących elementy przy przejściu skośnym, otrzymane związki stosują się do trzech środowisk optycznych, rozgraniczonych płaszczyznami pryzmatu, i obejmują wielokrotne odbicia wewnętrzne.

Użycie schematu wektorowego przy równoczesnym rozwiązaniu graficznym upraszcza znacznie zagadnienie.

Bibliographie

1. LAVILLE, G.: *Journ. de Phys.* **2**, 62 (1921).
2. SILBERSTEIN, L.: *Journ. Opt. Soc. Amer.* **16**, 88 (1928).
3. SZULC, M.: *Acta Phys. Pol.* **3**, 115 (1934).

Über eine phänomenologische Deutung der thermodynamischen Konstanten

O pewnej fenomenologicznej interpretacji znaczenia stałych termodynamicznych

Von V. NJEGOVAN, Zagreb, Technische Fakultät

(Eingegangen am 18. März 1937)

Zur vollkommenen phänomenologischen Deutung der thermodynamischen Konstanten muss neben dem inneren Effekt auch der innere Druck berücksichtigt werden.

In der üblichen Formel für die Entropiekonstante für Gase wird i_0 durch den Ausdruck $i_0 = log\ \pi_0$ dargestellt, wo π_0 der innere Druck des (unterkühlten) Gases bei $T = 0$ ist.

Die Entropie des (unterkühlten) Gases hat bei $T = 0$ den Wert Null.

Die CLAPEYRON-CLAUSIUSsche Gleichung ist nur eine spezielle Form der HELMHOLTZschen Gleichung und zwar für den Fall des Gleichgewichts ($F = 0$).

Die Dampfdruckkonstante wird durch die Formel

$$i_{verd} = i_0 + log\ P_{fl} \Big/ P^0_{fl} + \frac{1}{2{,}3RT} \int_0 \frac{C_{p'}}{T}\, dC_{p'} - \frac{1}{2{,}3RT} \int_0 \frac{C'_{fl}}{T}\, dC'_{fl}$$

dargestellt, wo P_{fl} den inneren Druck der Flüssigkeit anzeigt.

Beim Übergang auf die Affinitätskonstante fallen die Glieder

$$log\ P_{fl} \Big/ P^0_{fl} - \frac{1}{2{,}3RT} \int_0 \frac{C'_{fl}}{T}\, dC'_{fl}$$

weg, da sie sich auf den Bodenkörper beziehen.

In meinen früheren Arbeiten (*4*, *5*, *6*, *7*, *8*, *9*) bemühte ich mich eine phänomenologische Deutung für die thermodynamischen Konstanten zu geben. Zu diesem Zwecke führte ich den Begriff des inneren Effektes ein. Eine genaue Prüfung meiner Überlegungen überzeugte mich davon, dass der *innere Effekt allein* zur vollkommenen Deutung dieser Konstanten *nicht genügt.* Es muss also nach weiteren Ursachen ihres Bestehens gesucht werden. In vorliegendem Aufsatz soll gezeigt werden, dass zur vollkomme-

nen Deutung dieser Konstanten *neben dem inneren Effekt noch der innere Druck (2)* zur Hilfe genommen werden muss. Wir wollen unsere Theorie auf dieser Basis entwickeln und erweitern, sowie teilweise berichtigen.

I

Zum besseren Verständnis unserer phänomenologischen Überlegungen möchten wir zuerst einige kinetische Betrachtungen als Hilfshypothese vorausschicken.

Wir wollen zunächst die *Sublimation* betrachten. Was bedeutet die Sublimationswärme U_0 bei $T = 0$? Der Ausdruck Sublimationswärme ist hier nicht recht am Platze, denn bei $T = 0$ kann von einer „Wärme" nicht die Rede sein. Diese Grösse erklärt sich folgenderweise.

Zur völligen Zerstörung des Kristallgitters (welches sich im Vakuum in einem genügend grossem Raume befindet) bei $T = 0$ ist eine von aussen geführte Arbeit notwendig. Da dabei keine Temperaturerhöhung entsteht, bedeutet dies, dass diese gesamte von aussen zugeführte Arbeit A_0 jetzt in dem entstandenem „Haufen" der Moleküle als latente „Umwandlungsenergie" U_0 verblieben ist. Die Wirkung dieser Arbeit besteht also nur darin, dass der Stoff, bei $T = 0$, aus einem geordnetem in einen ungeordneten Zustand übergeführt wird; er erwärmt sich aber nicht dabei.

Führen wir jetzt den Prozess in umgekehrter Richtung, so wird beim Übergang des Haufens in den Gitter zurück die gesamte angesammelte Energie U_0 wieder frei. Diese „freie Energie" — F_0, kann zu einer Arbeitsleistung verwendet werden.

Es folgt also

$$A_0 = U_0 = - F_0 ,$$

wie das auch der Wärmesatz fordert.

Zur Erwärmung des so entstandenen „Molekülhaufens" von Null bis 1 Grad, muss ihm von aussen die Wärmemenge C_p^0 zugeführt werden.* Bei weiterer Wärmezufuhr erwärmt sich der Haufen weiter, wobei zuerst nur die Translation in Frage kommt, die anfangs eine *ganz geringe mittlere Geschwindigkeit* aufweist. Die Moleküle sind durch ihre *eigene Schwere* und die *gegenseitige Anziehung* noch sehr eng aneinander gelagert. Ihre Lage im Raum und in Bezug auf einander ändern sie schwer und nur ganz wenig. Wegen der noch sehr schwachen gegenseitigen Kollisionen, sowie auch wegen der infolge Platzmangels auftretenden gegenseitigen Störung, können die Moleküle noch keine Rotationen ausführen, obgleich sie aus mehreren Atomen bestehen mögen. Mehratomige Moleküle werden sich also hier wie quasi monoatomige verhalten.

---

* Die Grösse C_p^0 ist somit nicht als innerer Effekt zu deuten (Vgl. 7, S. 382).

Da die Translationsgeschwindigkeit noch sehr gering ist, muss auch der *thermische Druck (p)* ganz klein sein. Der *Kohäsionsdruck* (π) dagegen muss einen endlichen Wert haben und überwiegend zur Geltung kommen. Es ist leicht einzusehen, dass für $T = 0$ der thermische Druck $p_0 = 0$ und der gesamte Druck $P_0 = \pi_0$ ist.

Mit zunehmender Temperatur vergrössert sich die Translationsgeschwindigkeit immer mehr und das Volumen des „Haufens" nimmt zu. Der thermische Druck *(p)* kommt immer mehr zur Geltung und die Wirkung der Erdgravitation wird durch die Translation immer stärker paralysiert, während der Kohäsionsdruck (π) langsam abnimmt. Der Haufen löst sich allmählich in einen „Gasnebel" auf, in dem wir eine volle Analogie mit der bekannten J. PERRINschen Mastixaufschwemmung sehen. Beim weiteren Erwärmen können die Moleküle schon leichter rotieren und später auch schwingen—π verschwindet allmählich gegen p, und b gegen v—die Eingeschaften der *idealen* Gase kommen immer deutlicher zum Vorschein.

In der allgemeinen Zustandsgleichung, die in der Form

$$(p + \pi)\,(v - b) = P\,V = RT \tag{1}$$

geschrieben werden kann, nimmt (nach J. J. VAN LAAR) sowohl die Kohäsion (π), wie auch die Repulsion (b) mit wachsender Temperatur ab. Mit zunehmendem Druck nimmt b ab, während π grösser wird.

Die VAN DER WAALSschen Kräfte kommen also nicht nur bei hohen Drucken, sondern auch bei sehr niedrigen Temperaturen zur Geltung.

Bei Abkühlung des Gases auf $T = 0$ sinkt sein thermischer Druck auf $p_0 = 0$ herab und der Kohäsionsdruck nimmt den Wert π_0 an, während das Volumen auf b_0 sinkt. Wir erhalten dann die Gleichung

$$(0 + \pi_0)\,(b_0 - b_0) = R.0 = 0. \tag{2}$$

Obige Extrapolation des Gaszustandes bis auf extrem niedrige Temperaturen hat aber nur einen *theoretischen Wert.* Auch wenn es möglich wäre das Gas als solches bis zum abs. Nullpunkt abzukühlen, würde es sich hier in einem *metastabilen,* unterkühlten (eingefrorenen) Zustand befinden. Denn solange sich das Gas mit dem festen Bodenkörper *im Gleichgewicht* befindet, muss die freie Energie der Sublimation den Wert $F = 0$ haben. Wir wissen aber nach NERNST, dass bei $T = 0$ die ganze Sublimationsenergie U_0 als freie Energie—F_0 auftritt. Wenn es also gelingen sollte, das Gas als solches, unter bestimmten Vorsichtsmassregeln, bis $T = 0$ abzukühlen, so könnte es sehr leicht wieder zurück in den festen Zustand überspringen, wobei die ganze in ihm enthaltene gebundene Energie U_0 wieder als freie Energie — F_0 auftreten müsste. Mit zunehmender Temperatur nimmt aber der Wert der freien Energie für das unterkühlte Gas

(Dampf) immer mehr ab, um schliesslich bei einer gewissen Temperatur T' auf Null herabzusinken. Wir erreichen dann die fest-gasförmige Grenzkurve. Erst bei dieser „Sublimationstemperatur", die übrigens druckabhängig ist, kann das Gas im Gleichgewicht (also als stabiler Dampf) mit dem Bodenkörper stehen.

Der *metastabile* Gaszustand *(unterkühlter Dampf)* bildet sich dadurch aus, dass die Gitterkräfte stärker als die Translationskräfte sind. Die Differenz zwischen den Gitter- und Translationskräften ist das, was wir freie Energie nennen. Bei $T = 0$ ist diese Differenz gleich $A_0 = U_0 = - F_0$. Mit zunehmender Temperatur vergrössern sich die Translationskräfte immer mehr, um gerade an der Grenzlinie ins Gleichgewicht mit den Gitterkräften zu kommen, d. h. die freie Energie ist jetzt gleich Null.

Das Gas kann also im *stabilen* Zustand *(überhitzter Dampf)* nur oberhalb der Grenzkurve bestehen, während es darunter nicht stabil sein kann. Eine Unterschreitung (Unterkühlung, Übersättigung) ist unter Umständen realisierbar, aber sehr instabil. Auch eine Überschreitung (überhitzter Bodenkörper) ist praktisch kaum zu realisieren.

Das Auftreten eines metastabilen oder etwa auch eines stabilen „Gasnebels" ist nur bei extrem niedrigen Temperaturen zu erwarten, wo die Erdgravitation bereits im relativ kleinen Raume zum Vorschein kommt. *Die vermutliche Entartung der Gase wäre also nichts anderes als ein deutliches Erscheinen der Wirkung der Erdgravitation innerhalb des Gases.* Bei abnorm grossen Gravitationskräften ist eine ausgeprägte „Entartung" zu erwarten.

Solange das Gas als Gasnebel (entartet) auftritt, ist es sinnlos von einem *äusseren* Druck zu sprechen. Der Gasnebel befindet sich im Vakuum, wobei seine Dichte mit der Höhe allmählich abnimmt, analog wie bei der Atmosphärenhülle der Erde. Die Dichte des Sauerstoffes in der Erdatmosphäre sinkt bekanntlich bei 5 km Höhe auf die Hälfte herab—sog. atmosphärischer Gradient. Denken wir uns einen vertikalen Zylinder von etwa 100 *km* Höhe—wie soll hier der äussere Druck durch die Bewegung des Stempels beeinflusst werden? Der Sauerstoff im Gravitationsfelde der Erde kann bei „gewöhnlichen" Temperaturen einem *bestimmten äusseren* Drucke nur in einem relativ kleinen Volumen ausgesetzt werden. Diese Auffassung wird doch die neuesten Befunde der Astrophysik unterstützt. Sogenannte „weisse Zwerge" werden als entartete Gase aufgefasst. Ihre Gravitationsfelder sind von 13.000 bis 3,400.000 mal grösser als das der Erde. während ihre Temperatur auf von 7.000 bis 28.000° *C* geschätzt wird. Der atmosphärische Gradient der durchsichtigen Gasschicht (Umkehrschicht) solcher Sterne beträgt von 15 bis 940 *cm* (*3*).

Die VAN DER WAALSsche Gleichung kann bekanntlich auch auf Flüssigkeiten angewandt werden. Der flüssige Zustand unterscheidet sich vom gasförmigen in erster Linie wohl dadurch, dass die Teilchen in ihm aus mehreren assoziierten Molekülen bestehen, während sie in Gasen einzeln vorkommen. Durch diese Assoziation ändert sich sowohl die Masse wie das Volumen der Moleküle und dadurch wird ihre gegenseitige Anziehungskraft beeinflusst. Die Kohäsion bezw. der innere Druck ist in der Regel in der flüssigen Phase grösser als in der gasförmigen.

Das *Schmelzen* unterscheidet sich also von der Sublimation dadurch, dass es im ersten Falle, nach dem Zerfall des Kristallgitters, zur Bildung grösserer Molekülkomplexe (Schwärme) kommt, während das Kristallgitter in zweitem Falle sofort in vereinzelte Moleküle zerfällt.

In der Nähe des Sättigungsgebietes nimmt man allerdings an, dass die Gasmoleküle teilweise assoziiert sind. Auch in der Nähe des absoluten Nullpunktes ist eine Assoziation der Gasmoleküle zu erwarten.

Beim *Verdampfen* werden grössere Molekülaggregate der flüssigen Phase in einzelne Moleküle der Gasphase gespalten, wodurch die Kohäsion verkleinert wird.

Aus der Tatsache, dass sich die Gase in der Nähe des absoluten Nullpunktes als quasi monoatomig verhalten, müsste folgen, dass $C_p{}^0 = {}^5/_2\, R$ ist. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass sich die Gase hier nicht ideal verhalten. Bei leichten Gasen, wo eine schwache Kohäsion zu erwarten ist und wo keine Assoziation der Moleküle stattfindet, wird sich die spezifische Wärme kaum von obigem Werte unterscheiden (Wasserstoff). Bei Gasen mit grösserem Molekulargewicht sind höhere Werte zu erwarten, trotzdem die Moleküle noch nicht rotieren können; hier muss eben der höhere Kohäsionsdruck überwältigt werden.

Bei unterkühlten Flüssigkeiten dürfte die spezifische Wärme bei $T=0$, C^0_{fl}, noch grösser sein als bei Gasen. Für unterkühlte Flüssigkeiten gelten übrigens ganz analoge Überlegungen wie für unterkühlte Gase.

Bei festen Körpern ist zwar auch ein innerer Druck vorhanden, was schon aus der Differenz $C_p - C_v$ hervorgeht, aber diese Differenz beträgt bekanntlich durchschnittlich nur etwa 5% und wird praktisch *gewöhnlich* vernachlässigt, umsomehr als wir über keine einfache Zustandsgleichung auf diesem Gebiete verfügen.

II

Nach diesen kinetischen Überlegungen wollen wir jetzt zur phänomenologischen Behandlung unseres Problems übergehen.

Wir möchten jedoch noch vorher einiges über die KIRCHHOFFsche Gleichung sagen.

Für den Wärmeinhalt zweier *fester* Modifikationen gilt bekanntlich

$$Q_1 = \int_0^T C_1 \mathrm{d}T, \tag{3}$$

$$Q_2 = \int_0^T C_2 \mathrm{d}T + Q_0. \tag{3a}$$

Für die Umwandlungsenergie gilt der KIRCHHOFFsche Satz

$$U = Q_2 - Q_1 = U_0 + \int_0^T C_2 \mathrm{d}T - \int_0^T C_1 \mathrm{d}T, \tag{4}$$

wo $U_0 = Q_0$ die Umwandlungsenergie bei $T = 0$ andeutet.

Die entsprechenden Entropiewerte sind

$$S_1 = \int_0^T C_1 \frac{\mathrm{d}T}{T}, \tag{5}$$

$$S_2 = \int_0^T C_2 \frac{\mathrm{d}T}{T}. \tag{5a}$$

Die Energie $U_0 = Q_0$, geht dabei nicht in den Bestand der Entropie über, da sie eben nicht den Charakter der „Wärme" hat.

Die Umwandlungswärme U ist nichts anderes, als die Differenz beider Wärmeinhalte, wobei sowohl der Einfluss des äusseren als auch der des inneren Druckes vollkommen vernachlässigt ist. *Die Gleichung gilt hier stillschweigend nur für den Atmosphärendruck.*

Der entsprechende Ausdruck für die freie Energie lautet

$$A = -F = U_0 - T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_2 - C_1)\,dT = U_0 + \int_0^T (C_2 - C_1)\,dT - \\ - T\left(\int_0^T C_2 \frac{dT}{T} - \int_0^T C_1 \frac{dT}{T}\right), \tag{6}$$

wobei *Gleichgewicht ($F = 0$) nur bei einer einziger Temperatur möglich ist.* Metastabile Zustände ($F \neq 0$) bei Gleichgewichten mit nur festen Phasen sind relativ leicht zu realisieren (Kohlenstoff, Schwefel, Zinn, Phosphor u. s. w.).

Aus (6) folgt

$$S_2 = \int_0^T C_2 \frac{dT}{T} = \int_0^T C_1 \frac{dT}{T} + \frac{U_0}{T} + \frac{1}{T}\int_0^T (C_2 - C_1)\,dT + \frac{F}{T}. \tag{7}$$

Bei Gleichgewicht wird $F = 0$. Bei $T = 0$ übergeht (6) in die Form

$$A_0 = U_0 = -F_0\,,$$

welche Beziehung ganz ähnlich wie oben bei der Sublimation (S. S. 110) phänomenologisch zu deuten ist. Anstatt des „Haufens" entsteht hier ein anders geformtes Kristallgitter.

Folglich wird für $T = 0$

$$S_2 = 0$$

sein.

Diese wichtige Schlussfolgerungen werden, unseres Wissens, in der heutigen Thermodynamik oft gänzlich unbeachtet gelassen.

Will man bei der Umwandlung dieser allotroper Modifikationen auch den inneren Effekt berücksichtigen, so muss betont werden, dass er in den Gleichungen für den I. Hauptsatz (3), (3a) und (4) eigentlich praktisch keine Rolle spielt. Nach unserer Definition hat der innere Effekt seine Quelle im Inneren des Körpers selbst. Bei seinem Auftritt (bei variabler spezifischer Wärme), kommt er immer nur als gebundene Energie (latente Wärme) vor, *die keineswegs in andere Energieformen umgewandelt werden kann.* Der innere Effekt kann nur in das Innere des Körpers zurückverschwinden oder, mit anderen Worten, er macht sich *nach aussen hin weder durch Wärme noch durch äussere Arbeit bemerkbar.*

Wir wollen hier noch an unsere kinetische Deutung des inneren Effektes erinnern (*8*). Bei Gasen haben wir ihn durch energetische Wechselwirkungen *zwischen den Atomen* gedeutet, während er bei festen Stoffen offenbar grösstenteils mit dem Kerndralleffekt *im Atome selbst* identisch ist. Der innere Druck dagegen, welchen wir im weiteren zur Deutung der thermodynamischen Konstanten zur Hilfe nehmen wollen, ist als Folge von Kräftwirkungen *zwischen den Molekülen* aufzufassen.

Wenn sich auch der innere Effekt nach aussen hin energetisch nicht direkt bemerkbar macht, so beeinflusst er doch die Grösse der Entropie. Analog der Entropie der latenten Umwandlungswärmen (allotrope Umwandlung, Sublimation, Verdampfung) muss auch der latenten Wärme $\int_0^C T dC$ eine (innere) Entropie entsprechen und wir erhalten

$$S_1 = \int_0^T C_1 \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \int_0^{C_1} T dC_1,$$

$$S_2 = \int_0^T C_2 \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \int_0^{C_2} T dC_2.$$

Folglich muss auch der innere Effekt bezw. die innere Entropie in der Gleichung für die freie Energie zur Geltung kommen und wir erhalten:

$$- \mathfrak{F} = U_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_2 - C_1) dT + \int_0^{C_2} T dC_2 - \int_0^{C_1} T dC_1$$

$$= U_0 + \int_0^T (C_2 - C_1) dT - T \left(\int_0^T C_2 \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \int_0^{C_2} T dC_2 - \right.$$

$$\left. - \int_0^T C_1 \frac{dT}{T} - \frac{1}{T} \int_0^{C_1} T dC_1 \right). \qquad (6a)$$

Es fällt hier schwer etwas sicheres über die Grösse des inneren Effektes zu sagen, da auch im bestuntersuchten Falle der Zinnumwandlung die Messungen noch ganz unverlässlich sind (*1*).

III

Bei den Umwandlungen, wo *Gase* vorkommen (Verdampfung, Sublimation), komplizieren sich die Verhältnisse insofern, als hier unbedingt sowohl der äussere als auch der innere Druck zu berücksichtigen ist. Die übliche Thermodynamik beachtet aber bei den Gasen gewöhnlich nur den äusseren (thermischen) Druck, während der innere Druck (reale Gase) vernachlässigt wird. Darin liegt unseres Erachtens gerade die Hauptursache dafür, dass die Verhältnisse bei den tiefsten Temperaturen theoretisch nicht genug anschaulich erscheinen. Aus diesem Grunde sind auch meine früheren Gleichungen, soweit sie sich auf Gase beziehen, immer unvoll-

kommen ausgefallen (*7*, S. 382 - 384). Jedoch schon damals habe ich die Notwendigkeit der Beachtung des realen Gaszustandes, besonders bei niedrigen Temperaturen, betont (*8*, S. 394). Es ist die Aufgabe dieser Arbeit den erwähnten Gedanken konsequent durchzuführen.

Die folgenden Gleichungen, die unsere früheren Gleichungen ergänzen und berichtigen sollen, geben eine sehr anschauliche Vorstellung vom Verhalten der Gase in den niedrigsten Temperaturen, sie geben auch eine reale Vorstellung von den verschiedenen thermodynamischen Konstanten und ermöglichen eine konsequente und logische Extrapolation der thermodynamischen Gleichungen bis zum absolutem Nullpunkte. Sie haben aber heute leider nur qualitativen Wert, da wir über keine entsprechenden Messungen verfügen.

Wenn wir jetzt zur Interpretation unserer Gleichungen übergehen wollen, so soll der innere Effekt vorläufig unberücksichtigt bleiben und erst später in Rechnung gezogen werden.

Wir haben bekanntlich

$$Q_{gas} = q_0 + C_p^0 T + \int_0^T C_p' \mathrm{d}T - \int_0^p v \mathrm{d}p + RlnR.$$

Unter Berücksichtigung des Kohäsionsdruckes bezw. bei Beachtung der Gleichung (1) des *realen* Gaszustandes kann geschrieben werden:

$$Q_{gas} = q_0 + C_p^0 T + \int_0^T C_p' \mathrm{d}T - \int_{\pi_0}^P V \mathrm{d}P + RlnR = q_0 + C_p^0 T +$$

$$+ \int_0^T C_p' \mathrm{d}T - RT \ln P/\pi_0 + R \ln R. \tag{8}$$

Diese Gleichung reduziert sich für $T = 0$, $p_0 = 0$, $P_0 = \pi_0$ auf

$$Q_0 = q_0 + Rln\,R = U_0,$$

d. h. auf die Sublimationsenergie für $T = 0$.

Die Sublimationswärme ist gleich der Differenz zwischen der Energiemenge (8), die dem Gase zugeführt werden muss um es vom absoluten Nullpunkt auf die Sublimationstemperatur T' zu erwärmen und der Energie

$$Q_{fest} = \int_0^T C_f \,\mathrm{d}.T,$$

die zur Erwärmung der gleichen Menge festen Stoffes (Kristalls), ebenfalls vom Null auf die Sublimationstemperatur, benötigt wird. Es ist somit.

$$U = Q_{gas} - Q_{fest} = U_0 + C_p T + \int_0^T C_p' \mathrm{d}T - RT \ln P/\pi_0 - \int_0^T C_f \mathrm{d}\,T. \tag{9}$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der üblichen KIRCHHOFFschen Gleichung durch das Glied $-RT\, lnP/\pi_0$. Für eine bestimmte Sublimationstemperatur T' und den entsprechenden Sublimationsdruck P' (an der Grenzlinie) bleibt dieses Glied konstant und bildet mit U_0 zusammen die Integrationskonstante der KIRCHHOFFschen Gleichung.

Differenziert man jetzt die Gleichung nach T, so ergibt sich ($C_p = C_p^0 + C_p'$)

$$dU = C_p - C_f - 2{,}3\; R\, log\, P/\pi_0. \tag{10}$$

Es wäre zu erwarten, dass das Glied $-2{,}3\; log\; P/\pi_0$ die bekannten Abweichungen der KIRCHHOFFschen Gleichung, wenigstens teilweise, erklärt. Dieses Zusatzglied bezieht sich jedoch nur auf die Gasphase. Für die feste Phase wurde das analoge Zusatzglied der Vereinfachung wegen vernachlässigt, es dürfte aber hier auch eine Rolle spielen. Wir kommen später noch darauf zurück.

Führt man obigen Wert für U bei einem *bestimmten Druck P* aus (9) in die HELMHOLTZsche Gleichung für die freie Energie (maximale Arbeit)

$$A = -F = -T\int_0^T \frac{U}{T^2}\, dT$$

ein, so ergibt sich

$$A = -F = U_0 - TC_p^0\, ln\, T - T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_p' - C_f)\, dT + RT\, ln\, P/\pi_0 =$$

$$= U_0 + C_p^0 T + \int_0^T (C_p' - C_f)\, dT - T\,(C_p^0\, lnT +$$

$$+ \int_0^T C_p' \frac{dT}{T} - Rln\, P/\pi_0 + C_p^0 - \int_0^T C_f dT). \tag{11}$$

Das Glied $-RTlnP/\pi_0$ geht dabei aus (9) in (11) als Konstante zusammen mit U_0 unverändert über.

Die Gleichgewichte der Systeme, die neben den festen Phasen auch die Gasphase enthalten, unterscheiden sich von denen mit nur festen Phasen dadurch, dass sie stark vom Druck abhängig sind. Das Gleichgewicht liegt hier auf einer *Grenzlinie* und beschränkt sich (praktisch) nicht ausschliesslich auf einen *Punkt*. Die metastabilen Abweichungen vom Gleichgewichte sind hier relativ viel schwerer zu realisieren als bei nur festen Phasen.

Für die fest - gasförmige Grenzlinie, wo $A = -F = 0$ ist, folgt aus (11)

$$S' = \int_0^{T'} C_f \frac{dT}{T} + \frac{U_0}{T'} + C_p^0 + \frac{1}{T'} \int_0^{T'} (C_p' - C_f)\, dT = C_p^0 \ln T' +$$

$$+ \int_0^{T'} C_p' \frac{dT}{T} - R \ln P'/\pi_0 + C_p^0. \tag{12}$$

Die linke und rechte Seite dieser Gleichung stellt den absoluten Wert der Gasentropie in zwei verschiedenen Fassungen dar.

Links ist sie als Summe der Entropie des festen Körpers und der Sublimationsentropie ausgedrückt, während rechts der übliche Ausdruck für den absoluten Wert der Gasentropie steht.

Aus (12) folgt nämlich

$$S = C_p^0 \ln T + \int_0^T C_p' \frac{dT}{T} - R \ln P/\pi_0 + C_p^0 =$$

$$= 2{,}3\ C_p^0 \log T + \int_0^T C_p' \frac{dT}{T} - 2{,}3\ R \log P + 2{,}3\ R \log \pi_0 + C_p^0. \tag{13}$$

Betrachtet man das Gas für $p = 1$ als ideales Gas, so ist $P = p = 1$ und $-2{,}3\ R \log P = 0$. Für

$$i_0 = \log P_0 = \log \pi_0 \tag{14}$$

erhält man den üblichen Ausdruck für den absoluten Wert der Gasentropie:

$$S = 2{,}3\ C_p^0 \log T + \int_0^T C_p' \frac{dT}{T} + 2{,}3\ R i_0 + C_p^0. \tag{15}$$

Hier ist $P_0 = \pi_0$ der innere Druck des Gases bei $T = 0$.

Die Gleichung (12) gilt nur für die Grenzlinie (Gleichgewicht), dagegen gilt (11)auch ausserhalb der Grenzlinie. Folglich gelten auch die Entropiegleichungen (13) und (15) nur für den Dampf an der Grenzlinie, solange der feste Bodenkörper anwesend ist. In *Abwesenheit des Bodenkörpers* gelten sie naturgemäss auch oberhalb der Grenzlinie, wo sich das Gas im *stabilem* Zustand befindet.

Ein solcher Zustand, in welchem auch die feste Phase theoretisch metastabil (überhitzt) oberhalb der Grenzlinie bestehen sollte, ist praktisch kaum realisierbar. Ähnliches gilt auch für den metastabilen (unterkühlten) Dampfzustand unterhalb der Grenzlinie.

Sofern dieser unterkühlte (metastabile) Dampfzustand realisierbar wäre, würde für ihn durch Umformung der Gl. (11) folgende Entropiegleichung (Analogon der Gl. 7) — folgen

$$S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} + \frac{U_0}{T} + C_p^0 + \frac{1}{T}\int_0^T (C'_p - C_p)\, dT + \frac{F}{T} = C_p^0 \, ln\ T +$$

$$+ \int_0^T C'_p \frac{dT}{T} - Rln\ P/P_0 + C_p^0. \tag{16}$$

Für $T = 0$ und für den *entsprechenden* Druck $P = P_0 = \pi_0$, reduziert sich dieser Wert auf

$$S_0 = 0,$$

da nach NERNST

$$U_0 = - F_0$$

ist.

Wir betonen, dass bei der Extrapolation bis $T = 0$ der *entsprechende* (innere) Druck, nicht etwa der (aüssere) Druck einer Atmosphäre, zu nehmen ist, wie das heute noch immer regelmässig geschieht.

Beim Abkühlen von $T = 1$ auf $T = 0$ wird die Wärmemenge C_p^0 abgeführt (*s. s.* 110).

So wie die Entropie (7) der zweiten festen (metastabilen) Modifikation beim absoluten Nullpunkte gleich Null sein muss, *muss auch die Entropie des metastabilen Gases (unterkühlten Dampfes) Null sein.*

Die Entropiewerte der Gase werden regelmässig für 298⁰ abs. angegeben, welche Temperatur nicht mit der Gleichgewichtstemperatur identisch zu sein braucht. Bei der Bestimmung des „gefundenen" Entropiewertes nach der linken Seite der Gl. (16) wird aber der Wert F/T stets vernachlässigt, wodurch die bekannten Diskrepanzen zwischen „gefundenen" und „berechneten" Werten erklärt werden können.

Aus (11) folgt durch Umformung die Gleichung

$$log\ P = - \frac{U_0}{2{,}3\ RT} + \frac{C_p^0}{R}\, log\, T + \frac{1}{2{,}3R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C'_p - C_f)\ dT +$$

$$+ log\, \pi_0 - \frac{F}{2{,}3\ RT}, \tag{18}$$

die für die Grenzlinie ($F = 0$) in

$$log\ P' = - \frac{U_0}{2{,}3\ RT'} + \frac{C_p^0}{R}\, log\ T' + \frac{1}{2{,}3R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C'_p -$$

$$- C_f)\, dT + i_{subl} \tag{18a}$$

übergeht, wenn

$$log\ P_0 = log\ \pi_0 = i_0 = i_{subl} \tag{19}$$

gesetzt wird, oder, unter Berücksichtigung des inneren Effektes,

$$i_{subl} = i_0 + \frac{1}{2{,}3RT}\int_0^{C_p'} T\, dC'_p - \frac{1}{2{,}3RT}\int_0^{C_f} T dC_f = i_0 + i_p - i_f \; .(19a)$$

Bei höheren Sublimationstemperaturen, wo sich das Gas dem idealen Zustande nähert, kann in (18a) π gegen P' vernachlässigt, und an Stelle von $P' = p' + \pi'$ nur p' (thermischer Druck) gesetzt werden. Man erhält dann die übliche CLAPEYRON-CLAUSIUSsche Gleichung.

Mit abnehmender Temperatur sinkt der Sublimationsdruck, so dass bei einer gewissen Temperatur T_0', $p' = 0$ und $P' = \pi_0'$ wird. P'_0 ist im Prinzip nicht identisch mit $P_0 = \pi_0$ (ohne Strich) beim abs. Nullpunkt. Bei T'_0 wird der thermische Druck vollkommen durch die inneren Kräfte des Bodenkörpers und des Dampfes ausgeglichen und deshalb gleich Null. T_0' ist somit die *untere* Grenztemperatur für die Sublimation bei der das Gas noch im *Gleichgewicht* mit dem festen Bodenkörper bestehen kann. Diese Temperatur muss oberhalb $T = 0$ liegen, da, wie oben erwähnt wurde, die freie Energie nach NERNST für $T = 0$ den Wert $-F_0 = Q_0 = U_0$ hat, während das Gleichgewicht $F = 0$ erfordert.

Der Verlauf der Grenzlinie sowie T_0' selbst sind übrigens vom Charakter des Stoffes abhängig.

Beim Übergang auf die Affinitätsgleichung, d. h. auf die Gleichung für die freie Energie der Gasreaktion, erhält man

$$-\mathfrak{J} = \Sigma \log P_0 = \Sigma \log \pi_0 = \Sigma i_0 = \Sigma i_{subl} \, , \tag{20}$$

bezw.

$$-\mathfrak{J} = \Sigma i_0 + \Sigma i_p \, , \qquad (20a)^*$$

so wie es der Wärmesatz fordert. Wir betonen hier nochmals, dass der ***innere Druck im festen Bodenkörper*** bei der Sublimation bisher nicht berücksichtigt worden ist.

IV

Bei ***Flüssigkeiten*** liegen die Verhältnisse insofern übersichtlicher als bei festen Stoffen, als hier im Prinzip die allgemeine Zustandsgleichung Anwendung findet. Wir können also bei Flüssigkeiten analog wie bei Gasen schreiben (Vgl. (8))

$$Q_{fl} = Q^0_{schm} + C^0_{fl}\, T + \int_0^T C'_{fl} dT - RT ln \left. P_{fl} \right|_{P^0_{fl}} , \tag{21}$$

wobei die Frage unbeantwortet bleibt, ob $C^0_{fl} = 0$ oder endlich bleibt.

Für die Verdampfungswärme wäre

---

* Diese Gleichung haben wir schon früher, wenn auch weniger exakt, abgeleitet. Vgl. (*4*) und (*5*), S. 432.

$$U = U_{gas} - U_{fl} = U^0_{subl} + C_p^0 T + \int_0^T C_p' \mathrm{d}T - RT ln P/\pi_0 - U^0_{schm} -$$

$$- C_{fl}^0 T - \int_0^T C'_{fl} \mathrm{d}T + RT ln\, {}^{P_{fl}}/_{P_{fl}^0} \,. \qquad (22)$$

Differenziert man (22) nach T, so bekommt man für $C_p = C_p^0 + C_p'$ und $C_{fl} = C_{fl}^0 + C_{fl}'$

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = C_p - C_{fl} - Rln\, P/\pi_0 + Rln\, {}^{P_{fl}}/_{P_{fl}^0} \,. \qquad (23)$$

Von den Zusatzgliedern ist uns nur der Wert $- RlnP$ durch direkte Messungen zugänglich. Berücksichtigt man vorläufig nur dieses Glied, so bekommt man bereits eine *prinzipielle* Korrektur der KIRCHHOFFschen Gleichung. Als Beispiel wollen wir Wasserdampf anführen (2, S. 226):

t^0C	$P\,at$	$^{dU}/_{dT}$	$C_p - C_{fl}$	$C_p - C_{fl} - RlnP$	$Rln\pi_0 + Rln P_{fl}/P^0_{fl}$	i_{verd}
40	0,072	— 9,95	—9,90	—4,68	—5,27	—1,15
60	0,196	—10,2	—9,80	—6,57	—3,63	—0,79
80	0,477	—10,7	—9,70	—8,23	—2,47	—0,54
100	1,000	—11,4	—9,55	—9,55	—1,85	—0,40

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass die absoluten Werte in der fünften Spalte, unter Berücksichtigung des Gliedes—$RlnP$, analog den Werten von $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$ (dritte Spalte) mit steigender Temperatur *zunehmen*, während die Differenzen $C_p - C_{fl}$ allein *abnehmen*. Die Werte mit mit dem Zusatzgliede (fünfte Spalte) unterscheiden sich sonst von $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$ viel mehr, als dieWerte ohne Zusatzglied (vierte Spalte). Es darf aber nicht vergessen werden dass hier der Ausdruck $Rln\pi_0 + Rln\, {}^{P_{fl}}/_{P_{fl}^0}$ noch unberücksichtigt geblieben ist. Seine Werte sind als Differenz der dritten und fünften Spalte in die Tabelle (sechste Spalte) eingetragen.

Es ist hier noch zu bemerken, dass P_{fl}, im Gegensatz zu P für Gase, hauptsächlich aus dem Kohäsionsdruck allein besteht, da hier der äussere Druck in den Hintergrund rückt.

Es wäre noch der Zusammenhang zwischen unserer Gleichung (22) und der bekannten PLANCKschen Gleichung für die Abweichungen von der KIRCHHOFFschen Gleichung zu prüfen.

Geht man auf die Gleichung für die freie Energie über, so ergibt sich für $U^0{}_{verd} = U^0{}_{subl} - U^0{}_{schm}$ analog zu (11)

$$A = -F = U_{gas} - U_{fl} - T\,(S_{gas} - S_{fl}) = U^0{}_{verd} + C_p^0 T + \int_0^T C'_p \mathrm{d}T -$$

$$- C_{fl}^0 T - \int_0^T C'^0_{fl}\,\mathrm{d}T - T\,(C_p^0\, lnT + \int C'_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - Rln^P \Big|_{\pi_0} + C_p^0 -$$

$$- C_{fl}^0\, ln\,T - \int_0^T C'_{fl} \frac{\mathrm{d}T}{T} + Rln^{P_{fl}} \Big|_{P_{fl}^0} - C_{fl}^0 \cdot \qquad (24)$$

Nach weiterer Umformung erhält man für die *Grenzlinie* ($F = 0$)

$$log\,P' = -\frac{U^0{}_{verd}}{2{,}3\,R\,T'} + \frac{C_p^0}{R}\, logT' + \frac{1}{2{,}3R}\int_0^{T'} \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int_0^{T'} (C_p' -$$

$$- C_{fl}) + i_{verd}, \qquad (25)$$

wenn

$$i_{verd} = log\,\pi_0 + log^{P'_{fl}} \Big/ _{P_{fl^0}} = i_0 + log^{P'_{fl}} \Big/ _{P_{fl}} \qquad (26)$$

gesetzt wird. Vgl. (14).

Aus (24) und (25) folgen für die Entropien der stabilen und der unterkühlten Gase Gleichungen, die analogisch zu (12) und (16) sind. Daraus folgen ohne weiteres auch die Gleichungen für stabile und unterkühlte *Flüssigkeiten*, bei denen der innere Druck berücksichtigt ist.

Der Wert der Gl. (26), der der experimentellen Dampfdruckkonstanten entspräche, wäre somit noch keine reine Konstante. In unserem Beispiel für Wasser wird er sich somit nicht vollkommen mit dem bekannten EUCKENschen Wert ($j_p = -1{,}937$) decken. Die Werte i_{verd} der Tabelle sind durch Division der Werte der sechsten Spalte durch 2,3 R erhalten worden. In Anbetracht der Tatsache, dass sie auf ganz anderem Wege berechnet wurden, muss die Ubereinstimmung schon jetzt als zumindest beachtenswert angesehen werden.

Berücksichtigt man zum Schluss auch den inneren Effekt, so muss analog zu (6a) auch (24) mit dem inneren Effekt ergänzt werden. Dann ist

$$-\mathfrak{F} = \mathfrak{A} = U^0{}_{verd} + C_p^0 T + \int_0^T C_p'\mathrm{d}T - C_{fl}^0 T - \int_0^T C'_{fl}\mathrm{d}\,T -$$

$$- T\,(C_p^0\, ln\,T + \int_0^T C_p' \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{1}{T}\int_0^{C_p'} T\mathrm{d}C'_p - R\,ln^P \Big/ _{\pi_0} + C_p^0 -$$

$$- C_{fl}^0\, ln\,T - \int_0^T C'_{fl} \frac{\mathrm{d}T}{T} - \frac{1}{T}\int_0^{C_{fl}} T\mathrm{d}C'_{fl} + R\,ln^{P_{fl}} \Big|_{P_{fl}^0} - C_{fl}^0 \Big)$$

$$= Q_{gas} - Q_{fl} - T\,(\mathfrak{S}_{gas} - \mathfrak{S}_{fl}). \qquad (24a)$$

Daraus folgt weiter

$$i_{verd} = i_0 + \log {P'_{fl}}/{P^0_{fl}} + \frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{C'_p} T\,d\,C'_p - \frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{C'_{fl}} T d C'_{fl}$$

$$= i_0 + \log {P'_{fl}}/{P^0_{fl}} + i_p - i_{fl}\,. \qquad (26a)$$

Es ist zu erwarten, dass gerade die Werte von $i_p - i_{fl}$ die Diskrepanz zwischen der EUCKENschen j_p und unseren Grössen i_{verd} auszugleichen vermögen. Sie vertreten offenbar die sog. Nullpunktsentropie, die sonst zur Erklärung der scheinbaren Abweichungen vom Wärmetheorem herangezogen wird.

Aus (24a) folgen auch die Gleichungen für die Entropie des flüssigen und dampfförmigen Wassers unter Berücksichtigung des inneren Effektes ($\mathfrak{S}_{gas}$ und $\mathfrak{S}_{fl}$), wobei die Werte

$$2{,}3\ Ri_p = \frac{1}{T}\int_0^{C'_p} T\,d\,C'_p$$

und

$$2{,}3\ Ri_{fl} = \frac{1}{T}\int_0^{C'_{fl}} T\,d\,C'_{fl}$$

offenbar mit der sog. „Kerndrallentropie" identisch sind.

Beim Übergang auf die Affinitätskonstante *fallen alle Glieder, die sich auf den Bodenkörper beziehen, fort* und aus (26a) entsteht

$$-\mathfrak{J} = \Sigma\, i_0 + \frac{1}{2{,}3R}\,\Sigma\,\frac{1}{T}\int_0^{C'_p} T d C'_p = \Sigma\, i_0 + \Sigma i_p\,. \qquad (28) = (20a)$$

Nach approximativen Rechnungen für die Wassersynthese liegt der Wert von $\Sigma\, i_p$ unterhalb einer Einheit, so dass er voraussichtlich in die Messfehler fällt.

Es wäre noch notwendig den Zusammenhang zwischen obiger Auffassung von der Dampfdruckkonstante und der statistischen Berechnungen der *chemischen* Konstante (j_k nach EUCKEN) zu untersuchen.

Streszczenie

Aby móc uzyskać zupełną interpretację fenomenologiczną stałych termodynamicznych, należy uwzględnić prócz efektu wewnętrznego również i ciśnienie wewnętrzne.

W zwykłym wzorze na stałą entropii gazów i_0 dane jest przez wyrażenie $i_0 = \log T_0$, gdzie π_0 oznacza ciśnienie wewnętrzne gazu (przechłodzonego) w temperaturze $T = 0$.

Entropia gazu (przechłodzonego) posiada w temperaturze $T = 0$ wartość zero.

Równanie CLAPEYRONA-CLAUSIUSA jest jedynie pewną specjalną postacią równania HELMHOLTZA dla wypadku równowagi $(F = 0)$.

Stała ciśnienia pary dana jest przez wzór

$$i_{verd} = i_0 + {}^{Pfl}\Big/ P^0_{fl} + \frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{C'_p} T\, dC'_p - \frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{C'_{fl}} T\, d\,C'_{fl},$$

gdzie P_{fl} oznacza wewnętrzne ciśnienie cieczy.

Przy przejściu do stałej powinowactwa chemicznego odpadają wyrazy

$$\log {}^{Pfl}\Big/ P^0_{fl} - \frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{C'_{fl}} T\, dC'_{fl},$$

które dotyczą ciała stałego na dnie naczynia.

Literaturverzeichnis

1. COHEN, E. und MOESVELDT, A. L. Th.: *ZS. f. phys. Chem.* **115**, 158 (1933).
2. EUCKEN, A.: *Lehrbuch der chemischen Physik.* Leipzig, 1930. S. 35, 77, 163, 175, 181, 193.
3. MIŠKOVIĆ, V. V.: *Godišnjak našeg neba za 1937 god.* Beograd (1936).
4. NJEGOVAN, V.: *Coll. d. trav. chim. de Tchécosl.* **5**, 415, 424 (1933).
5. „ „ *Acta Phys. Pol.* **2**, 425 (1934).
6. „ „ *Acta Phys. Pol.* **3**, 213 (1934).
7. „ „ *ZS. f. Phys.* **94**, 377 (1935).
8. „ „ *ZS. f. Phys.* **97**, 390 (1935).
9. „ „ *ZS. f. Phys.* **98**, 415 (1935).

Über ein Modell von Atomkernen

O pewnym modelu jąder atomowych

Von Felix Joachim von WIŚNIEWSKI, Łazin (Polen)

(Eingegangen am 8. Mai 1937)

Es wird ein Modell der leichten Atomkerne gegeben. Es wird gezeigt, dass die nach diesem Modell berechnete Massendefekte der leichten Atomkerne in befriedigender Übereinstimmung mit den Massendefekten, welche aus den experimentell bestimmten Massen der Atomkerne und seiner Bestandteile folgen, bleiben.

Im nachfolgenden Artikel wird ein Modell für leichte Atomkerne beschrieben und wird gezeigt, dass mit ihm die Massendefekte der leichten Kerne berechnet werden können:

Es wird angenommen:

1) dass sich die Neutronen und Protonen mit einer zur vierten Potenz der Entfernung umgekehrt proportionalen Kraft

$$F = -3 \frac{\varkappa}{R^4} \tag{1}$$

anziehen;

2) dass die Neutronen und Protonen um ihren gemeinsamen Schwerpunkt kreisen und zwar symmetrisch verteilt auf Kreisen die diesen Schwerpunkt zum Zentrum haben. Im Schwerpunkte liegt ein ruhendes Teilchen (mit Ausnahme des aus drei Teilchen gebauten Kernes);
3) dass die Radien der von den Teilchen beschriebenen Kreise durch die Formel

$$R_{on} = \lambda_0 \sqrt{n-1} \tag{2}$$

gegeben sind, wo n die Zahl der schweren Teilchen bezeichnet.

Die elektrische Wirkung zwischen den Protonen ist nicht berücksichtigt worden.

Es wird gezeigt, dass die Massendefekte der leichten Kerne unter Zuhilfenahme dieser drei Annahmen berechnet werden können.

Auf Grund der zweiten Annahme liegt eins der n Teilchen im gemeinsamen Schwerpunkt, während die übrigen $(n-1)$ Teilchen denselben umkreisen. Sie liegen auf dem gleichen, um den Schwerpunkt mit dem Radius R_{on} beschrieben Kreise und sind auf ihm symmetrisch verteilt. Dies bezieht sich auf $n > 3$.

Für $n = 3$ umkreisen alle drei Teilchen den gemeinsamen Schwerpunkt und sind auf einem mit dem Radius R_{on} um den Schwerpunkt beschriebenen Kreise symmetrisch verteilt. Im Schwerpunkte liegt kein Teilchen.

Da auf Grund der ersten Annahme die gegenseitige Energie zweier Teilchen

$$- \frac{\varkappa}{R^3} \tag{3}$$

ist (R—Abstand zweier Teilchen), so gilt für die potentielle Energie U_n von $(n-1)$ rotierenden Teilchen:

1⁰ für $n > 3$

$$U_n = - \frac{\varkappa}{R_{on}^3} (n-1) S_n, \tag{4a}$$

2⁰ für $n = 3$

$$U_3 = -3 \frac{\varkappa}{R_{on}^3} S_3, \tag{4b}$$

wo

$$S_n = 1 + \frac{1}{8} \sum_{1}^{\frac{n-2}{2}} cosec^3 \left(k \frac{\pi}{n-1}\right) \text{ für gerade Werte von } n, \tag{5a}$$

$$S_n = 1 + \frac{1}{8} \left[0{,}5 + \sum_{1}^{\frac{n-3}{2}} cosec^3 \left(k \frac{\pi}{n-1}\right)\right] \text{für ungerade Werte von } n, \tag{5b}$$

$$S_3 = \frac{1}{8} \, cosec^3 \, \frac{\pi}{3} \tag{5c}$$

ist.

Diese Ausdrücke ergeben sich aus der symmetrischen Verteilung der Teilchen auf einem Kreise vom Radius R_{on}.

Die resultierende Zentralkraft ist

$$F_{Rn} = -3 \frac{\varkappa}{R_{on}^4} S_n. \tag{6}$$

Da die Zentralkraft gleich der Zentrifugalkraft ist, so ist

$$mR_{on}\,\omega^2 = 3\,\frac{\varkappa}{R_{on}^3}\,S_n, \tag{7}$$

wo m die Masse eines Teilchens und ω seine Rotationsgeschwindigkeit bezeichnet.

Die totale Energie eines kreisenden Teilchens ist dann

$$H = \frac{m}{2}\,R_{on}^2\,\omega^2 - \frac{\varkappa}{R_{on}^3}\,S_n. \tag{8}$$

Durch Elimination von ω aus (7) und (8) folgt

$$H = \frac{1}{2}\,\frac{\varkappa}{R_{on}^3}\,S_n.$$

Für die totale Energie T_n der um einen gemeinsamen Schwerpunkt rotierenden $(n-1)$ Teilchen (das n-te Teilchen liegt im Schwerpunkt), erhält man:

1) für $n > 3$

$$T_n = \frac{n-1}{2}\,\frac{\varkappa}{R_{on}^3}\,S_n; \tag{9a}$$

2) für $n = 3$

$$T_3 = \frac{3}{2}\,\frac{\varkappa}{R_{on}^3}\,S_3. \tag{9b}$$

Setzt man jetzt gemäss der dritten Annahme

$$R_{on} = \lambda_0\,\sqrt{n-1}\,, \tag{10}$$

so folgt:

1) für $n > 3$

$$T_n = \frac{1}{2}\left(\frac{\varkappa}{\lambda_0^3}\right)\frac{S_n}{\sqrt{n-1}}; \tag{9c}$$

2) für $n = 3$

$$T_3 = \frac{3}{2}\,\frac{1}{2}\left(\frac{\varkappa}{\lambda_0^3}\right)\frac{S_3}{\sqrt{2}}. \tag{9d}$$

Baut man den Kern aus n Teilchen auf, die sich ursprünglich in Ruhe und in unendlicher Entfernung voneinander befanden, so entsteht die mechanische Energie T_n auf Kosten der Massenenergie der Bestandteile.

Man erhält dann

$$Z\,m_{Pr} + (n-Z)\,m_N = M_n + \frac{T_n}{c^2},$$

wo m_{Pr} die Masse eines Protons, m_N die Masse eines Neutrons und M_n die Masse des Kernes ist.

Z bezeichnet die Zahl der Protonen im Kerne und $(n-Z)$ die Zahl dar Neutronen.

Zur Berechnung von T_n braucht nur S_n bekannt zu sein.

In der unten angeführten Tabelle sind die Zahlenwerte für S_n, R_{on}, $T_n : \left(\frac{\varkappa}{\lambda_0^3}\right)$ und für die Massendefekte zusammengestellt. S_n, R_{on}, T_n wurden unter Benutzung der Formeln (5), (9) und (10) berechnet.

Die Massendefekte wurden einerseits nach der Formel

$$\Delta m'_n = Z\, m_{Pr} + (n - Z)\, m_N - M_n, \tag{11}$$

andererseits nach der theoretischen Formel

$$\Delta m_n = \frac{T_n}{c^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\varkappa}{\lambda_0^3 c^2}\right)\frac{S_n}{\sqrt{n-1}} = 0{,}0398 \, . \frac{S_n}{\sqrt{n-1}} \tag{12a}$$

$$\Delta m_3 = \frac{T_3}{c^2} = \frac{3}{2}\left(\frac{1}{2}\,\frac{\varkappa}{\lambda_0^3 c^2}\right)\frac{S_3}{\sqrt{2}} = 0{,}0597 \, . \frac{S_3}{\sqrt{2}} \tag{12b}$$

berechnet.

Der experimental bestimmte Massendefekt ist mit $\Delta m'_n$ bezeichnet.

n	R_{on}	S_n	$T_n : \frac{n}{\lambda_0^3}$	Δm_n (Theorie)	$\Delta m'_n$ (nach 11)
3	$\lambda_0\sqrt{2}$	0,1924	0,1020	0,0081	0,0081
4	$\lambda_0\sqrt{3}$	1,1924	0,3442	0,0274	0,0283
5	$\lambda_0\sqrt{4}$	1,4160	0,3540	0,0281	—
6	$\lambda_0\sqrt{5}$	1,7574	0,3940	0,0313	0,0312
7	$\lambda_0\sqrt{6}$	2,2550	0,4600	0,0366	0,0390
8	$\lambda_0\sqrt{7}$	2,9310	0,5985	0,0476	—
9	$\lambda_0\sqrt{8}$	3,8040	0,6715	0,0534	0,0535
10	$\lambda_0\sqrt{9}$	4,9200	0,8200	0,0653	0,0626
11	$\lambda_0\sqrt{10}$	6,0570	0,9575	0,0762	0,0731
12	$\lambda_0\sqrt{11}$	7,9660	1,2000	0,0958	0,0877

Aus den beiden letzten Spalten ist eine sehr gute Übereinstimmung für die Fälle $n = 3$; $n = 6$; $n = 9$ und eine annehmbar gute für die übrigen Werte von n ersichtlich.

Zur Berechnung von $\Delta m'_n$ wurden für m_{Pr} und m_N folgende Zahlen benutzt

$$m_{Pr} = 1.007225; \; m_N = 1.0080.$$

Die gegebene Theorie könnte verbessert werden bei Berücksichtigung der elektrischen Wirkungen zwischen den Protonen, was jedoch spezielle Annahmen über die Verteilung der Protonen im Innern der Kerne und die Unterscheidung zwischen Proton-und Neutronmasse voransetzt. Der Einfluss der elektrischen Abstossungskräfte gewinnt an Wichtigkeit mit der Zunahme der Protonenzahl.

Streszczenie

W pracy powyższej podany został pewien model jądra atomowego lekkiego, oparty na założeniu, że siła z jaką przyciągają się ciężkie składniki jąder (protony i neutrony) jest odwrotnie proporcjonalna do czwartej potęgi odległości wzajemnej tych składników. Obliczone z otrzymanych wzorów defekty mas jądrowych zgadzają się w niektórych przypadkach bardzo dobrze, w innych zaś wystarczająco dobrze z defektami, obliczonymi na podstawie danych doświadczalnych.

Über den Koppelungszustand von Molekülen in Flüssigkeiten

O stanie sprzężenia cząsteczek w cieczach

Von Arkadiusz PIEKARA, Laboratorium des SUŁKOWSKI - Gymnasiums, Rydzyna, Polen

(Eingegangen am 22. Mai 1937)

Es wird die Existenz von Koppelungskräften von zwei Arten in Flüssigkeiten angenommen. Die Koppelungskräfte erster Art, oder die DEBYEsche Kräfte, stammen von den das betreffende Molekül umgebenden und in gewisser räumlicher Ordnung sich befindenden Molekülen her. Die Koppelungskräfte zweiter Art, oder die Assoziationskräfte, sollen nur von einem zufällig in unmittelbarer Nähe sich befindenden Molekül herrühren. Es wird gezeigt, dass in Flüssigkeiten, deren Polarisationsverlauf ähnlich dem beim Nitrobenzol ist, diese zweite Art von Kräften eine viel bedeutendere Rolle als die erste spielt. Der dieser Theorie zugrunde liegende Mechanismus der Koppelung schliesst eine scharfe Trennung der Moleküle in assoziierte und nicht assoziierte aus, weil jedes Molekül sich im stärkeren oder schwächeren Felde der Koppelungskräfte befinden muss. Unter Berücksichtigung beider Arten von Koppelungskräften wird der Reduktionsfaktor R berechnet und mit dem aus Polarisationsmessungen ermittelten verglichen. Es ergibt sich eine vollkommene Übereinstimmung zwischen der Theorie und Erfahrung.

§ 1. Einleitung

Die Tatsache, dass die Molekularpolarisation reiner Flüssigkeiten bedeutend kleiner ist als die aus verdünnten Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln oder im Dampfzustand ermittelte, wird meistens auf zwei Wegen gedeutet.

1. Es wird angenommen, dass in der Flüssigkeit die Dipolmoleküle sich teilweise zu Komplexen vom verschwindenden Moment assoziieren. Den „Assoziationsgrad" berechnet man aus Polarisationsmessungen nach der Formel:

$$\eta = 1 - \frac{P^{or}}{{}_{\infty}P^{or}}, \tag{1}$$

wo P^{or} die in reiner Flüssigkeit oder in ihrer Lösung (von beliebiger Konzentration c) gemessene Orientierungspolarisation und $_\infty P^{or}$ die aus unendlich verdünnter Lösung ermittelte Orientierungspolarisation bezeichnen. Die Assoziationskurven [(η, c)-Kurven] theoretisch abzuleiten bietet grosse Schwierigkeiten (*1*, *10*, *6*).

2. Es wird versucht [DEBYE (*2*)] die Verminderung der Orientierungspolarisation in Flüssigkeiten auf eine von der Nachbarschaft des betreffenden Dipolmoleküls herrührende Behinderung des Rotationszustandes der Moleküle zurückzuführen. DEBYE nimmt an, dass jedes Dipolmolekül eine Verdrehungsenergie $-E_1 \, Cos \, \vartheta$ aufweist, wo ϑ den Winkel zwischen dem Moment und einer Achse, die alle Richtungen annehmen kann, bedeutet. Er berechnet einen durch die Gleichung

$$P^{or} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} R_1(y_1) \tag{2}$$

definierten „Reduktionsfaktor" R_1 zu:

$$R_1(y_1) = 1 - L^2(y_1), \tag{3}$$

wobei

$$L(y_1) = Ctgh \; y_1 - \frac{1}{y_1} \tag{4}$$

die bekannte LANGEVINsche Funktion bezeichnet und

$$y_1 = \frac{E_1}{kT} \tag{5}$$

ist.

Die Formel (3) kann nicht, wie man weiter sehen wird, den Verlauf der Assoziationskurven genau wiedergeben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, unter der Annahme eines etwas verschiedenen Mechanismus der Assoziation, den Verlauf der Assoziationskurven quantitativ zu erklären. Zu diesem Zwecke wollen wir annehmen, dass auf jedes Molekül Koppelungskräfte von zwei Arten wirken. Die ersten sind die von DEBYE eingeführten Kräfte, welche wir die Koppelungskräfte erster Art, oder auch die DEBYEschen Kräfte nennen wollen. Sie rühren von einer grösseren Zahl der Nachbarmoleküle her, die eine gewisse momentane Ordnung (auf deren Existenz die Röntgeninterferenzen zeigen) aufweisen. Die zweite Art von Koppelungskräften bilden die Kräfte, die nur von dem Molekül herrühren, welches sich in dem betreffenden Augenblick in unmittelbarer Nähe des betrachteten Moleküls befindet. Wenn wir also durch α den Winkel zwischen den Momenten dieser Moleküle bezeichnen, dann lässt sich die potentielle Verdrehungsenergie des betreffenden Moleküls in erster Näherung durch $-E_2 \, Cos \, \alpha$ ausdrücken, wobei E_2 positiv oder negativ wird, je nachdem die Moleküle zu einer

parallelen oder zu einer antiparallelen Einstellung streben. Diese Koppelungskräfte zweiter Art werden wir auch Assoziationskräfte nennen. E_1 und E_2 haben die Bedeutung der Energie, die nötig ist, um das Molekül, ohne etwas in seiner Umgebung zu ändern, um 90^0 aus seiner Lage herauszudrehen, wenn dieses entweder ohne nächstes Nachbarmolekül oder nur mit diesem sich befände. Die Koppelungskräfte zweiter Art spielen eine viel bedeutendere Rolle in der Polarisationsverminderung in Flüssigkeiten als die der ersten (vgl. § 3). Deswegen werden wir im folgenden, um die Rechnung zu vereinfachen, mit den Assoziationskräften streng und mit den DEBYEschen Kräften angenähert rechnen.

§ 2. Berechnung des Reduktionsfaktors unter Berücksichtigung der beiden Arten von Koppelungskräften

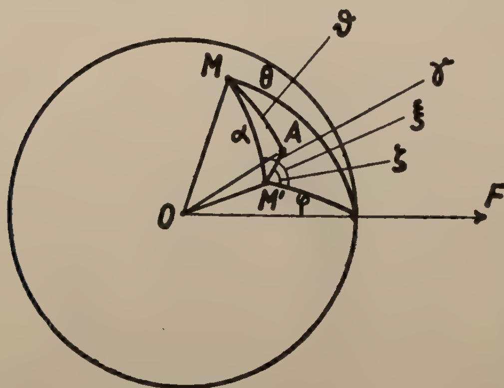


FIG. 1

Zur Berechnung des statistischen Mittelwertes des elektrischen Momentes.

Von dem Mittelpunkte einer Kugel ziehen wir einen Strahl OM, parallel zur momentanen Richtung des betreffenden Dipols, welcher sich in einem elektrischen Felde F befindet und mit seiner Richtung den Winkel Θ bildet. Die potentielle Energie dieses Moleküls ist also $-\mu F \, Cos \Theta$, wo μ sein elektrisches Moment bedeutet. Da aber auf dieses Molekül noch die Koppelungskräfte beider Art wirken, erhält man für die ganze potentielle Energie den Ausdruck $-\mu F \, Cos\,\Theta - E_1 \, Cos\,\vartheta - E_2 \, Cos\,\alpha$, wobei ϑ und α die in Fig. 1 angegebenenen Winkel sind. In dieser Figur bedeuten: OA—die durch die Nachbarschaft festgelegte DEBYEsche Achse und OM'—die längs der Richtung des Momentes des am nächsten sich befindenden Moleküls gezogene Achse. Indem wir alle Moleküle ins Auge fassen, deren eben definierte Achsen in Raumwinkelgebiete $d\Omega_A$ und $d\Omega_{M'}$ (die kegelförmig die Achsen OA und OM' einschliessen) fallen, können wir für diese Art Moleküle den statistischen Mittelwert der Komponente des Momentes in Feldstärkerichtung, $\overline{\overline{m_F}}$, berechnen. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{\mu F}{kT} = x,$$

$$\frac{E_1}{kT} = y_1, \tag{6}$$

$$\frac{E_2}{kT} = y_2,$$

so wird:

$$\frac{\overline{\overline{m_F}}}{\mu} = \frac{\int Cos\,\Theta \, . \, e^{x\,Cos\,\Theta \,+\, y_1\,Cos\,\vartheta \,+\, y_2\,Cos\,\alpha}\, d\Omega_M}{\int e^{x\,Cos\,\Theta \,+\, y_1\,Cos\,\vartheta \,+\, y_2\,Cos\,\alpha}\, d\Omega_M}, \tag{7}$$

wobei $d\Omega_M$ den Öffnungswinkel eines die Richtung OM einschliessenden Kegels bezeichnet.

Diese Grösse kann über alle Richtungen des Achse OA gemittelt werden. Da alle diese Richtungen gleichberechtigt sind, so soll der geometrische Mittelwert von (7) berechnet werden (den geometrischen Mittelwert werden wir—im Gegensatz zum statistischen—mit einem Strich bezeichnen). Man muss also folgenden Ausdruck berechnen:

$$\frac{\overline{\overline{\overline{m_F}}}}{\mu} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\overline{\overline{m_F}}}{\mu}\, d\,\Omega_A\,. \tag{8}$$

Da in dieser Arbeit die Erscheinung der elektrischen Sättigung ausser Acht gelassen werden soll, so genügt es in der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion $e^{x\,Cos\,\Theta}$ nur die ersten zwei Glieder $1 + x\,Cos\,\Theta$ zu berücksichtigen.

Zunächst mögen hier zwei Extremfälle betrachtet werden.

a) Auf die Moleküle wirken die Koppelungskräfte erster Art allein. In diesem Falle ($y_2 = 0$) ergibt sich aus (8):

$$\frac{\overline{\overline{\overline{m_F}}}}{\mu} = \frac{1}{3}\,\frac{\mu F}{kT}\,R_1\,, \tag{9}$$

wo R_1 der von DEBYE berechnete und in der Formel (3) wiedergegebene Reduktionsfaktor ist.

b) Auf die Moleküle wirken nur die Koppelungskräfte zweiter Art, also die Assoziationskräfte. Dieser Ansatz besagt, dass die zwischen zwei zufällig sich angenäherten Molekülen wirkenden Kräfte so stark die Polarisation beeinflussen, dass der Einfluss anderer Moleküle gänzlich zurücktritt. In diesem Falle ($y_1 = 0$) führt die Ausrechnung von (7) zu:

$$\frac{\overline{\overline{\overline{m_F}}}}{\mu} = \frac{1}{2}\,x \left[\left(1 - 2\,\frac{L(y_2)}{y_2}\right) (3\,Cos^2\varphi - 1) + 1 - Cos^2\varphi \right] -$$
$$- x\,L^2(y_2)\,Cos^2\varphi + L(y_2)\,Cos\,\varphi\,, \tag{10}$$

wobei φ den Winkel zwischen OM' und der Feldstärkerichtung und $L_2(y)$ die LANGEVINsche Funktion

$$L(y_2) = Ctgh\, y_2 - \frac{1}{y_2}$$

bezeichnet. Die durch (10) ausgedrückte Grösse muss noch über alle Richtungen von OM', d. h. über alle φ, gemittelt werden. Diese Richtungen sind aber jetzt nicht mehr gleichberechtigt, nicht nur infolge der orientierenden Wirkung des äusseren Feldes, aber auch infolge der störenden Wirkung der Nachbarmoleküle. Deswegen kann jetzt weder die geometrische noch die statistische (gemäss einer (7) analogen Formel) Mittelwertsbildung angewandt werden. Wir werden also ein anderes Verfahren anwenden. Beachten wir, dass $m_F = \mu\, Cos\, \Theta$, also

$$\frac{\overline{\overline{m_F}}}{\mu} = \overline{\overline{Cos\, \Theta}}\,. \tag{11}$$

Nun ist aber Θ mit dem in Gleichung (10) auftretenden Winkel φ statistisch gleichberechtigt. Wenn wir also den „gestörten" statistischen Mittelwert von $Cos\, \Theta$ mit Stern andeuten, so können wir schreiben:

$$\overline{\overline{Cos\, \Theta}}^{*} = \overline{\overline{Cos\, \varphi}}^{*}. \tag{12}$$

Andererseits nehmen wir an, dass der gestörte statistische Mittelwert von $Cos\, \varphi$ sich aus dem ungestörten Mittelwert berechnen lässt durch Multiplikation mit einem Reduktionsfaktor R_2:

$$\overline{\overline{Cos\, \varphi}}^{*} = \overline{\overline{Cos\, \varphi}} \cdot R_2\,. \tag{13}$$

Damit haben wir eine allgemeine Annahme gemacht, die sich mit der Existenz eines von der Feldstärke unabhängigen Reduktionsfaktors verträgt. Eine einfache Rechnung gibt:

$$\overline{\overline{Cos\, \varphi}} = \frac{\int Cos\, \varphi\, e^{x\, Cos\, \varphi}\, d\Omega}{\int e^{x\, Cos\, \varphi}\, d\Omega} = L(x) = \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \ldots$$

$$\overline{\overline{Cos^2 \varphi}} = 1 - \frac{2}{x} L(x) = \frac{1}{3} + \frac{2}{45}x^2 + \ldots$$

usw. Da wir nur die erste Potenz von x berücksichtigen, erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\overline{Cos\, \varphi}}^{*} &= \frac{1}{3}\, x\, R_2\,, \\ \overline{\overline{Cos^2 \varphi}}^{*} &= \overline{\overline{Cos^2 \varphi}} = \frac{1}{3}\,, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

usw. Mit Hilfe dieser Formeln ergibt sich aus Gleichung (10) der Reduktionsfaktor R_2 zu

$$R_2 = 1 - L(y_2), \tag{15}$$

oder

$$R_2 = 1 + L(y_2), \tag{15a}$$

je nachdem die Moleküle eine Bestrebung zu einer antiparallelen oder zu einer parallelen Einstellung aufweisen.* In obigen Formeln darf y_2 als positiv angesehen werden. Es ist also:

$$\overline{\overline{m_F}}^{*} = \frac{\mu^2 F}{3\,k\,T} R_2, \tag{16}$$

oder

$$P^{or} = {}_{\infty}P^{or}\, R_2. \tag{17}$$

Auf Grund dieser Formel kann R_2 experimentell bestimmt werden.

Von diesen zwei Extremfällen wollen wir zum allgemeineren Fall übergehen, indem wir beide Arten von Koppelungskräften mitberücksichtigen. Die Koppelungskräfte erster Art werden—wie gesagt—nur angenähert in Rechnung gezogen, indem wir in (7) höhere Potenzen von y_1, als die zweite, vernachlässigen. Wir haben also zu berechnen:

$$\frac{\overline{\overline{m_F}}}{\mu} = \Big\{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Cos\,\Theta \,.\, e^{y_2\,Cos\,\alpha}\Big[1 + x\,Cos\,\Theta + y_1\,Cos\,\vartheta + xy_1\,Cos\,\Theta\,Cos\,\vartheta + \frac{1}{2}\,y_1^2\,Cos^2\vartheta + \frac{1}{2}\,xy_1^2\,Cos\,\Theta\,Cos^2\vartheta\Big]Sin\,\alpha\,.\,d\alpha\,.\,d\xi\Big\} :$$
$$\Big\{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{y_2\,Cos\,\alpha}\Big[1 + x\,Cos\,\Theta + y_1\,Cos\,\vartheta + xy_1\,Cos\,\Theta\,Cos\,\vartheta + \frac{1}{2}\,y_1^2\,Cos^2\vartheta + \frac{1}{2}\,xy_1^2\,Cos\,\Theta\,Cos^2\vartheta\Big]Sin\,\alpha\,.\,d\alpha\,.\,d\xi.\Big\} \tag{18}$$

Wenn man $Cos\,\vartheta$ und $Cos\,\Theta$ als Funktionen von α, φ, γ, ξ und ζ ausdrückt und die Integration ausführt, muss man nach der Formel (8) den Wert von

$$\frac{\overline{\overline{m_F}}}{\mu} = \overline{\overline{Cos\,\Theta}} \tag{19}$$

* Ein analoges Verfahren, wobei die höheren Potenzen von x mitberücksichtigt wurden, wurde zur Berechnung eines zweiten, für die elektrische Sättigung verantwortlichen, Reduktionsfaktors angewandt (9). In diesem Falle aber reicht die durch die Formel (13) ausgedrückte Annahme nicht mehr aus und muss durch eine allgemeinere Annahme ersetzt werden.

berechnen. Der so gewonnene Ausdruck stellt eine Funktion von x, y_1, y_2 und φ dar. Indem wir noch

$$\overline{\overline{\operatorname{Cos}\Theta}}^{*} = \overline{\overline{\operatorname{Cos}\varphi}}^{*} \tag{20}$$

schreiben, drücken wir aus, dass Θ und φ gleichberechtigt sind. Weiter, durch den der Formel (13) ähnlichen Ansatz

$$\overline{\overline{\operatorname{Cos}\varphi}}^{*} = \overline{\overline{\operatorname{Cos}\varphi}}\, R, \tag{21}$$

oder

$$\overline{\overline{\operatorname{Cos}\Theta}}^{*} = \frac{1}{3} x R, \tag{21a}$$

setzen wir die Existenz eines von der Feldstärke unabhängigen Reduktionsfaktors R voraus, was wirklich von dem Experiment in schwachen Feldern gefordert wird. Dies erlaubt den unbekannten Reduktionsfaktor R zu berechnen. Für den Fall, wo die Moleküle zu antiparalleler Einstellung streben, erhält man:

$$R = \frac{1 - L(y_2) - \frac{1}{9} y_1^2 \frac{1}{1 + L(y_2)} R^*}{1 - \frac{1}{3} y_1^2 \frac{L(y_2)}{1 + L(y_2)} Q} \tag{22a}$$

und für den entgegengesetzten Fall ergibt sich:

$$R = \frac{1 + L(y_2) - \frac{1}{9} y_1^2 \frac{1}{1 - L(y_2)} R^*}{1 + \frac{1}{3} y_1^2 \frac{L(y_2)}{1 - L(y_2)} Q}, \tag{22b}$$

wo Q und R^* folgende Funktionen ersetzen:

$$Q = 1 - L^2(y_2) - 2 \frac{L(y_2)}{y_2}, \tag{23}$$

$$R^* = 3 \left\{ [1 - 4 L^2(y_2) + 3 L^4(y_2)] + 4 \frac{L(y_2)}{y_2} [2 L^2(y_2) - 1] + \right.$$
$$\left. + 6 \frac{L^2(y_2)}{y_2^2} \right\}. \tag{24}$$

R^* spielt schon eine Rolle in den neuen DEBYEschen Theorie der elektrischen Sättigung (3) (vgl. auch (9)). In obigen Formeln soll y_2 als positiv betrachtet werden.

Um die Anwendung der Theorie auf experimentelle Ergebnisse zu erleichtern, möge hier eine Tabelle der Zahlenwerte von L-, Q- und R-Funktionen für verschiedene Zahlenwerte des Arguments angegeben werden.

Tabelle 1.
Die Zahlenwerte der Funktionen L, Q und R.

y	$L(y)$	$Q(y)$	$R(y)$
0	0	0,3333	1
0,1	0,0334	0,3326	0,996
0,2	0,0665	0,330	0,982
0,3	0,0994	0,327	0,961
0,5	0,1650	0,313	0,896
0,8	0,2560	0,295	0,759
1,0	0,3130	0,276	0,655
1,3	0,3913	0,245	0,4989
1,5	0,4381	0,224	0,4041
2,0	0,5373	0,174	0,2230
2,5	0,6136	0,1327	0,1150
3,0	0,6716	0,1012	0,0576
4,0	0,7507	0,0610	0,0168
5,0	0,8001	0,0398	0,0054
6,0	0,8333	0,0277	0,0023
8,0	0,8750	0,0156	0,00073
10,0	0,9000	0,0100	0,00030

Wie man ersieht, stellen wir uns den Koppelungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten folgendermassen vor. Die Drehungsfreiheit eines Moleküls wird vor allem durch die Koppelungskräfte zweiter Art (Assoziationskräfte) behindert, welche von einem in der unmittelbaren Nähe befindlichen Molekül stammen und die beiden Moleküle parallel oder antiparallel (je nach dem chemischen Bau) einzustellen suchen. Andererseits wirken aber noch die von weiter entfernten Molekülen herrührenden Koppelungskräfte erster Art (DEBYE). Dieselben behindern die Drehbarkeit der Moleküle und widersetzen sich ihrem Assoziationsbestreben (was aus den Formeln (22) zu folgern ist). Von den „assoziierten" und „nicht assoziierten" Molekülen ist in diesem Bilde keine Rede mehr, weil alle Moleküle, mehr oder weniger, den Koppelungskräften unterliegen und ihre Bewegungsfreiheit teilweise verlieren. * Deswegen werden wir nicht von dem „Assoziationsgrade", also von dem Verhältnis der Zahl der assoziierten Moleküle zur Gesamtzahl der Moleküle, sprechen, sondern von dem Reduktionsfaktor R, der durch die Formel

* Dieses Bild hat sich schon gut bewährt bei der Deutung des von B. PIEKARA und vom dem Verfasser gefundenen „positiven Sättigungseffektes", S. (*8*, *9*).

$$R = \frac{\overline{\overline{m_F}}^{\,*}}{\frac{\mu^2 F}{3kT}} \tag{25}$$

definiert ist, Gebrauch machen. Diese Formel ist gleichbedeutend mit

$$R = \frac{P^{or}}{_{gas}P^{or}} \tag{25a}$$

oder, wenn wir die Koppelung an das Lösungsmittel vernachlässigen, mit

$$R' = \frac{P^{or}}{_{\infty}P^{or}} \tag{25b}$$

($_{gas}P^{or}$ bedeutet hier die im Dampfzustande gemessene Orientierungspolarisation).

§ 3. Vergleich der Theorie mit der Erfahrung

I. *Anwendung auf Nitrobenzol—Hexan—Lösungen.*

In einer früheren Arbeit (*6*)* hat der Verfasser den „Assoziationsgrad" η für Nitrobenzol—Hexan—Mischungen verschiedener Konzentrationen gemessen. Wir wollen hier diese Zahlen auf Reduktionsfaktore umrechnen. Dies zeigt die nachstehende Tabelle II, in welcher, der Einfachheit halber, die Ergebnisse auf abgerundete Konzentrationen interpoliert worden sind.

Tabelle II.

Reduktionsfaktor $R' = \frac{P^{or}}{_{\infty}P^{or}}$ des Nitrobenzols in Hexanlösungen

(Temp. = 25°)

Grammkonzentration c	Dichte der Lösung d	Orientierungspolarisation P^{or}	Assoziationsgrad η	Reduktionsfaktor R'
0	0,666	325 ($_{\infty}P^{or}$)	0	1
0,05	0,681	297	0,086	0,914
0,10	0,698	271	0,166	0,834
0,20	0,733	223	0,314	0,686
0,40	0,820	156	0,520	0,480
0,60	0,920	111	0,658	0,342
0,80	1,041	77,4	0,762	0,238
1	1,198	53	0,837	0,163

* S. Tabelle III auf S. 343; der von der Temperatnr unabhängige Polarisationsanteil, welcher der Berechnung von η zugrunde gelegt wurde, beträgt 41 cm^3.

Es seien hier dem Kurvenverlauf von R' diejenigen der Reduktionsfaktoren

$$R_1 = 1 - L^2(y_1) \tag{3}$$

(nach DEBYE) und

$$R_2 = 1 - L(y_2) \tag{15a}$$

(nach Verfasser, für den Spezialfall, wo nur die Koppelungskräfte zweiter Art existieren) gegenübergestellt. Obige zwei Kurven sind in Fig. 2 dargestellt. Um sie mit der experimentellen Kurve vergleichen zu können, müssen wir nach einem Zusammenhange zwisehen y_1 und y_2 einerseits und der Grammkonzentration c andererseits suchen.

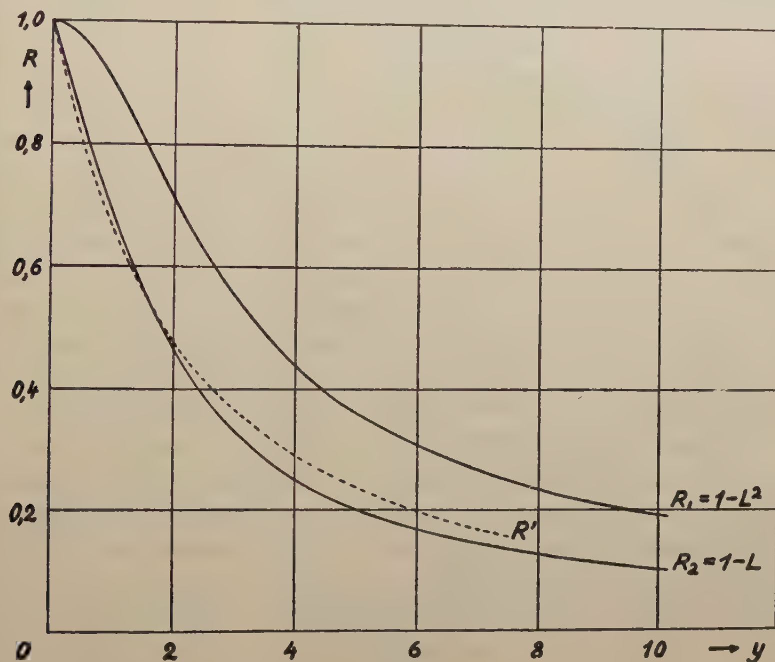


FIG. 2.

Kurvenverlauf der Reduktionsfaktore: 1. nach DEBYE (R_1); 2. nach Verfasser, für einen Spezialfall der Existenz nur der Koppelungskräfte II. Art (R_2) und 3. aus Polarisationsmessungen in Nitrobenzol—Hexan—Lösungen, ohne Berücksichtigung der Koppelung an das Lösungsmittel (R').

Die gegenseitige potentielle Energie zweier Dipole ist bekanntlich der dritten Potenz ihrer Entfernung umgekehrt proportional. Dasselbe gilt für die potentielle Energie eines Dipols relativ zu einer beliebigen Zahl der umgebenden raumgitterartig angeordneten Dipole. Es scheint also berechtigt zu sein, die Energien E_1 und E_2 in erster Näherung proportional der Zahl n der in 1 Kubikzentimeter sich befindenden Moleküle zu setzen.

Da aber

$$n = N \frac{cd}{M},$$

wo N die Molekülzahl in 1 Mol, M das Molgewicht der gelösten Substanz und d die Dichte der Lösung bedeuten, so können wir

$$y_1 = A_1 . cd \tag{26a}$$

und

$$y_2 = A_2 . cd \tag{26b}$$

setzen, wobei A_1 und A_2 Proportionalitätsfaktore bezeichnen. Man kann so die experimentelle R'-Kurve als Funktion von cd, y_1 oder y_2 wiedergeben. Es ist leicht zu sehen, dass die Gestalt solcher Kurve nicht der Kurve R_1 sondern der Kurve R_2 ähnelt. Indem man $A_2 = 6$ setzt, erhält man die in Fig. 2 punktierte Kurve, welche sich ziemlich gut, wenn auch nicht genau, der Kurve R_2 anpasst. In dieser Tatsache sehen wir eine Unterstützung unserer Anschauung, dass den Koppelungskräften zweiter Art eine wichtigere Rolle zukommt, als denen erster Art. Die letztere werden aber zum Erlangen eines volkommenen Einklangs zwischen Theorie und Erfahrung mitberücksichtigt werden müssen. Man muss aber beachten, übereinstimmend mit der DEBYEschen Anschauung, dass die Koppelungskräfte erster Art nicht nur durch die Moleküle der gelösten Substanz aber auch die des Lösungsmittels hervorgerufen werden.

Die Koppelung an das Lösungsmittel äussert sich durch die Tatsache, dass die Orientierungspolarisation $_{gas}P^{or}$, im Gaszustande gemessen, grösser als $_{\infty}P^{or}$ ist. Aus einer Arbeit von F. H. MÜLLER (5)* kann man entnehmen, dass $_{gas}P^{or}$ des Nitrobenzols um etwa 35 cm^3 grösser als $_{\infty}P^{or}$ (aus Hexanlösungen extrapoliert) ist. Wir werden also zur Berechnung des neuen Reduktionsfaktors

$$R = \frac{P^{or}}{_{gas}P^{or}}$$

den Wert 360 cm^3 für $_{gas}P^{or}$ brauchen. So bekommt man den „gemessenen" Reduktionsfaktor ($R_{gemess.}$ — s. Tabelle III).

Dieser Reduktionsfaktor soll andererseits aus der Formel (22a) berechnet werden. Um die Koppelung an das Lösungsmittel in Rechnung zu ziehen, nehmen wir an, dass auch die von diesen Kräften stammende potentielle Energie der Zahl der in 1 Kubikzentimeter sich befindenden Moleküle proportional ist. Da diese Zahl $(1 - c)d$ proportional ist, so möge statt (26a):

$$y_1 = A_1 cd + B_1 (1 - c)d \tag{26c}$$

---

* S. Fig. 7.

angenommen werden. Um die beste Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen, muss $A_2 = 6$ beibehalten und $A_1 = 4{,}3$ und $B_1 = 1{,}4$ gesetzt werden. Die so aus der Formel (22a) berechneten Werte des Reduktionsfaktors sind in der Tabelle III ($R_{ber.}$) zusammengefasst. Vergleicht man sie mit den gemessenen Werten, so findet man, das für alle Konzentrationen eine merkwürdige Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung besteht.

Tabelle III.

Reduktionsfaktor $R = \frac{P^{or}}{{}_{gas}P^{or}}$ des Nitrobenzols in Hexanlösungen (gemessen und berechnet)

c	y_1	y_2	$R_{ber.}$	$R_{gemess.}$
0	0,932	0	0,903	0,903
0,05	1,052	0,204	0,827	0,825
0,10	1,180	0,419	0,752	0,753
0,20	1,453	0,882	0,617	0,619
0,40	2,099	1,968	0,433	0,433
0,60	2,889	3,312	0,307	0,308
0,80	3,873	4,998	0,214	0,215
1	5,151	7,188	0,149	0,147

Schliesslich sei noch betont, dass wir in den Potenzreihen, die in der Formel (22a) auftreten, nur die in y_1 linearen und quadratischen Glieder beibehalten haben. Deswegen dürfte diese Formel nur für ziemlich kleine y_1 (höchstens y_1 = etwa 2) ihre Genauigkeit behalten. Der Umstand aber, dass schon die Koeffizienten bei y_1^2 und noch mehr die bei höheren Potenzen mit wachsendem y_2 sehr rasch abfallen (vgl. die Tabelle I), verursacht, dass die Formel (22a) auch für grössere y_1 die Verhältnisse mit ausreichender Genauigkeit wiedergibt.

II. *Andere Anwendungsmöglichkeiten.*

A) Das anomale Verhalten der Fettsäuren. Die Anomalie, von welcher die Rede sein wird, besteht darin, dass die Molekularpolarisation einiger Fettsäuren, die in Hexan z. B. gelöst sind, mit steigender Konzentration allmählich wächst (*7*). Andererseits wissen wir, dass hier die Assoziation so stark ist, dass selbst in sehr verdünnten Lösungen sich nur Doppelmoleküle befinden. Für die Essigsäure bei 25^0 ergibt sich aus Messungen mit den Hexanlösungen, dass die Molekularpolarisation ${}_{\infty}P = 22\ cm^3$ ist (*7*), während ZAHN (*11*) für den Dampf in derselben Temperatur ${}_{gas}P = 55\ cm^3$

gefunden hat. Wenn man für die Verschiebungspolarisation 12,9 cm^3 annimmt (*11*) (was hier übrigens keine grössere Bedeutung hat), erhält man für unendliche Verdünnung $R = 0{,}216$. Da die Orientierungspolarisation auf 1% der Konzentrationszunahme um etwa 0,14 cm^3 wächst, so nimmt der Reduktionsfaktor um 0,003 auf 1% der Konzentrationszunahme zu. Setzen wir andererseits in der Formel (22a) $y_2 = 4{,}65$, so besagt dies, dass die Assoziationskräfte ziemlich stark und unabhängig von der Konzentration sind. Man erhält:

$$R = \frac{0{,}215 - 0{,}0005\, y_1^2}{1 - 0{,}0067\, y_1^2}.$$

Diese Formel zeigt, dass R wirklich mit wachsendem y_1, also mit wachsender Konzentration, wächst (für $y_1 = 1$ erhält man $R = 0{,}216$, für $y_1 = 2$, $R = 0{,}219$ usw.). Die vereinfachende Annahme aber, dass y_2 konstant ist, bedingt, dass man hier nicht zu allzu grossen Konzentrationen vorschreiten darf, wenn man noch eine quantitative Übereinstimmung erreichen will. Das erhaltene Ergebnis soll nur auf die Richtigkeit dieser Deutung der obigen Anomalie hinweisen, nämlich, dass das Ansteigen der Orientierungspolarisation der Essigsäure mit der Konzentration durch wachsende Koppelungskräfte erster Art herforgerufen wird, welche hier nicht eine Behinderung, sondern vielmehr eine Entkoppelung (Entassoziation) verursachen.

B) Der Fall der Alkohole. In diesem Falle soll die Formel (22b) angewandt werden. Da hier aber die Koppelungskräfte erster Art eine viel bedeutendere Rolle spielen (was auch aus der Formel zu ersehen ist), soll die Gültigkeit dieser Formel nur auf Werte von y_2 beschränkt werden, die nur wenig 1 übersteigen. Das heisst, dass sie sich nur auf sehr verdünnte Lösungen bezieht. Die Erfahrung lehrt, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation von Äthanol (z. B.) in Benzollösungen ganz verschieden ist von derjenigen in Hexanlösungen (*4*).* Im ersten Falle wächst die Orientierungspolarisation vom Anfang an, während sie im zweiten Falle anfangs abfällt. Es mag hier nur hingewiesen werden, dass der aus der Formel (22b) berechnete Reduktionsfaktor eine wachsende oder abfallende Funktion darstellen kann, je nach der Grösse des Zahlenwertes des Koeffizienten A_1 in der Gleichung (26c). (Um die Gültigkeit der Formel (22b) für höhere Konzentrationen sicherzustellen, müsste man weitere Glieder der Entwickelung mitberücksichtigen, was jedoch ausserordentliche Schwierigkeiten bietet).

Über die Temperaturabhängigkeit des Reduktionsfaktors soll später berichtet werden.

---

* Fig. 53 und 54, S. 429.

Streszczenie

Aby ilościowo zdać sprawę z przypisywanego naogół asocjacji cząsteczek przebiegu polaryzacji dielektrycznej w roztworach, nie wystarczy uwzględnić jedynie sił sprzęgających, pochodzących, według DEBYE'a, od znacznej liczby cząsteczek, znajdujących się w stanie chwilowego uporządkowania (siły sprzęgające I-go rodzaju). Należy oprócz tych sił uwzględnić i siły pochodzące przynajmniej od jednej takiej cząsteczki, która w danej chwili znalazła się przypadkowo w bliższym sąsiedztwie uważanej cząsteczki, aniżeli cząsteczki inne (siły sprzęgające II-go rodzaju). Autor wykazuje, że ten drugi rodzaj sprzężenia odgrywa w przebiegu krzywej polaryzacji większą rolę, aniżeli rodzaj pierwszy. Uwzględniając istnienie sił sprzęgających obu rodzajów, autor oblicza „czynnik redukcyjny” R polaryzacji elektrycznej i porównywuje go ze zmierzonym dla roztworów nitrobenzenu w hexanie o rozmaitych stężeniach. Tabela III pokazuje całkowitą zgodność pomiędzy teorią i doświadczeniem. Nadmienić należy, że przyjęty w tej teorii mechanizm sprzężenia wyklucza podział cząsteczek na „zasocjowane” i „niezasocjowane”, ponieważ każda cząsteczka znajduje się w słabszym lub silniejszym polu sił sprzęgających.

Literaturverzeichnis

1. DEBYE, S. P. und SACK, H.: *Theorie der elektrischen Molekulareigenschaften.* Handbuch der Radiologie VI, 2. Leipzig (1934).
2. DEBYE, P. *Phys. ZS.* **36**, 100 (1935).
3. DEBYE, P.: *Phys. ZS.* **36**, 193 (1935).
4. FUCHS, O. und WOLF, K. L.: *Dielektrische Polarisation,* Leipzig (1934).
5. MÜLLER, F. H.: *Phys. ZS.*, **38**, 283 (1937).
6. PIEKARA, A.. *Bull. Ac. Pol. de Sc. et des Lettr.* (**A**), 333 (1933).
7. PIEKARA, A. et PIEKARA B.: *C. R.* **198**, 1018 (1934).
8. PIEKARA, A. et PIEKARA B.: *C. R.* **203**, 852 (1936).
9. PIEKARA, A.: *C. R.* **204**, 1106 (1937).
10. WOLFKE, M.: *Phys. ZS.* **29**, 713 (1928).
11. ZAHN, C. T.: *Phys. Rev.* **37**, 1516 (1931).

Beitrag zur Kenntnis der sichtbaren Fluoreszenzbande des Cd-Dampfes

O pasmie widzialnym fluorescencji pary kadmu

Von A. KOTECKI, Warschau, Institut für Experimentalphysik der Joseph Piłsudski Universität

(Eingegangen am 8. Juni 1937)

Es wurde der Intensitätsverlauf der im sichtbaren Gebiet gelegenen Fluoreszenzbande des *Cd*-Dampfes untersucht. Die Intensitätsverteilung der Bande hängt von der Temperatur des gesättigten Dampfes ab. Gewisse Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Verteilung auch von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängt. Mit der Temperaturerhöhung wächst die Intensität der Bande beträchtlich nach den kurzen Wellen hin. Ausserdem kann man bei der langwelligen Anregung einen stärkeren Abfall der Intensität nach kurzen Wellen hin als bei langwelligeren Anregung beobachten. Je langwelliger die erregende Spektrallinien sind, um so kurzwelliger wird das Schwärzungsmaximum. Das Intensitätsverhältnis der sichtbaren Bande zur VAN DER LINGENschen Bande bei kurzwelliger Anregung ist grösser als bei langwelliger. Das erhaltene Resultat ist für die Interpretation des Entstehungsmechanismus der untersuchten Bande von Bedeutung und erlaubt gewisse Schlüsse über den $2\,^3P_1$—Elektronenzustand des Cd_2—Moleküls zu ziehen.

Einleitung

In einer meiner früheren Arbeiten (2) wurde bereits erwähnt, dass die Fluktuationsbanden des im sichtbaren Gebiet gelegenen Fluoreszenzspektrums des gesättigten *Cd*-Dampfes bei Temperaturerhöhung weiter nach den kürzeren Wellenlängen hin verfolgt werden können. Diese Erscheinung scheint auf einen mit der Temperaturerhöhung im Zusammenhang stehenden Intensitätszuwachs der Bande nach kürzeren Wellenlängen hinzudeuten.

Da eine Veränderung der Intensitätsverteilung der im sichtbaren Gebiet gelegenen Bande für die Interpretation des Entstehungsmechanismus dieser Bande von Bedeutung ist, wurden Untersuchungen angestellt, die zur Klärung dieser Frage beitragen können.

Experimentelles

Der gesättigte *Cd* - Dampf wurde mit *Cd* - Funkenlicht und mit dem durch ein Uviolglas durchgelassenen Lichte eines *Mg* - Funkens erregt. Benutzt wurde ein Quarzspektrograph nach FUESS, mit der Dispersion 41 Å pro 1 *mm* bei 4000 Å. Am geeignetsten erwiesen sich „Opta"—Platten von LUMIÈRE. Die Intensitätsmarken wurden mit Hilfe eines Stufenabschwächers angebracht und so das Fluoreszenzspektrum in bekannten Verhältnissen abgechwächt. Die Auswertung der erhaltenen Aufnahmen erfolgte mit einem Mikrophotometer nach MOLL.

Da es schwierig war, eine genügend starke monochromatische Erregung zu erhalten, mussten die Untersuchungen so durchgeführt werden, dass der Einfluss der Temperatur auf die Intensitätsverteilung der im sichtbaren Gebiet gelegenen Fluoreszenzbande des gesättigten *Cd* - Dampfes indirekt bestimmt werden konnte.

Beobachtungsresultate

Der gesättigte *Cd* - Dampf wurde bei verschiedenen Temperaturen mit *Cd* - Funkenlicht angeregt. Die gemachten Beobachtungen lassen erkennen, dass mit der Temperaturerhöhung des gesättigten *Cd*-Dampfes eine Änderung in der Intensitätsverteilung der im sichtbaren Gebiet gelegenen Fluoreszenzbande erfolgt, und zwar von der Art, dass ein Intensitätszuwachs im kurzwelligen Gebiet der Bande stattfindet.

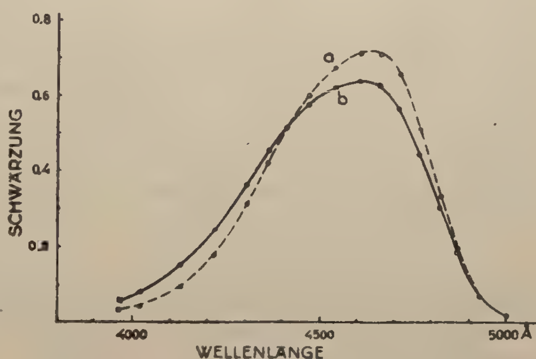


FIG. 1.

Schwärzungskurven der sichtbaren Bande bei Anregung mit *Cd* - Funkenlicht: *a*) bei 680⁰ *C*; *b*) bei 820⁰ *C*.

Die Kurven *a* und *b* in Fig. 1 und 2 sind ein Beispiel für den Temperatureinfluss auf die im sichtbaren Gebiet gelegene Fluoreszenzbande. Die Kurve *a* in Fig. 1 zeigt die bei 680^0 *C* durch Erregung mit *Cd*-Funkenlicht erhaltene Schwärzung; die Kurve *b* dagegen dasselbe bei 820^0 *C*.

Der Schwärzungsverlauf ist, wie die Kurven zeigen, verschieden. So weist die Kurve *a* im langwelligen Teil eine bedeutend grössere Schwärzung auf als die Kurve *b*, auch fällt die Schwärzung der Kurve *a* in Richtung der kürzeren Wellen viel schneller ab als bei *b*: die Kurven schneiden sich.

In Fig. 2 entspricht das Intensitätsverhältnis der Spektren bis auf einen belanglosen konstanten Faktor den Kurven *a* und *b* in Fig. 1. Bei 820^0 *C* des *Cd*-Dampfes beträgt die Intensität für die Wellenlänge 4650 Å 85% und für 4000 Å 260% derjenigen des bei 680^0 *C* erhaltenen Spektrums. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die langwelligeren Spektrallinien des *Cd*-Funkens im Falle *b*, also bei höherer Temperatur, stärker erregend wirken; infolgedessen muss sich auch ihr Einfluss bemerkbar machen.

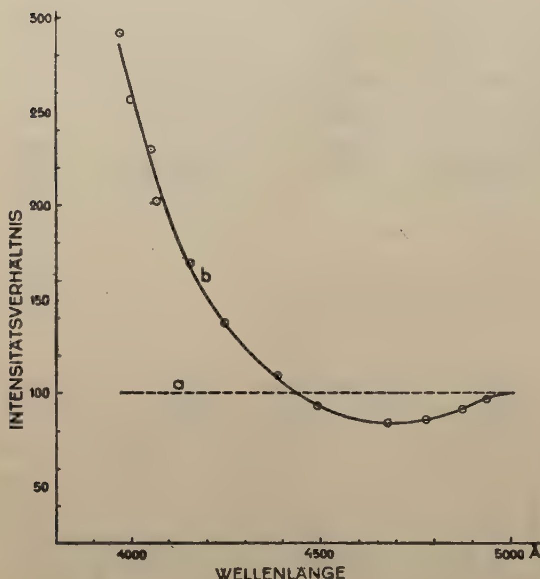


Fig. 2.

Intensitätsverhältnisse der sichtbaren Bande bei Anregung mit *Cd*-Funkenlicht: *a*) bei 680^0 *C*; *b*) bei 820^0 *C*.

Um den Einfluss der Wellenlänge zu bestimmen, wurde folgendes Verfahren durchgeführt. Der gesättigte *Cd*-Dampf wurde bei $820^0 C$ mit *Cd*-Funkenlicht angeregt, wobei als erregende Strahlung Spektrallinien von der Wellenlänge 2749, 2573, sowie auch vielleicht von 2313 Å in Betracht kamen. Dann wurde der *Cd*-Dampf mit dem mit Uviolglas filtrierten *Mg*-Funkenlicht angeregt; in diesem Falle kam hauptsächlich die im langwelligen Teil des van der Lingenschen Gebiets gelegene Liniengruppe bei 2800 Å als erregende Strahlung in Frage.

Wie aus Fig. 3, wo das Intensitätsverhältnis für die beide Fälle in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt ist, hervorgeht, ist der erwähnte Einfluss sehr gering. Es ist ersichtlich, dass die Intensität bei Anregung mit *Mg*-Funkenlicht (*b*) für die Wellenlänge 4900 Å 81% und für 3900 Å 64% der Intensität des mit dem *Cd*-Funken erregten Spektrums (*a*) ausmacht. Die entsprechenden Schwärzungskurven sind in Fig. 4 dargestellt.

Die gemachten Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen, dass die Intensität der sichtbaren Fluoreszenzbande bei langwelliger Anregung ein wenig schneller nach den kürzeren Wellenlängen hin abfällt als bei kurzwelliger. Dies lässt die Vermutung aufkommen, dass der oben gegebene Schluss über den Einfluss der Temperatur auf den Intensitätsverlauf durch den Einfluss der Erregungsänderung nicht beeinträchtigt wird.

Ob der Intensitätszuwachs der Bande nach kurzen Wellenlängen hin als reiner Temperatureffekt anzusehen ist oder vielleicht mit der Dichte des gesättigten *Cd*-Dampfes im Zusammenhang steht, kann hier nicht entschieden werden.

Es sei bemerkt, dass die Lage des dem sichtbaren Fluoreszenzspektrum entsprechenden Schwärzungsmaximums von der Wellenlänge der erregenden Strahlung abhängig zu sein scheint. Je langwelliger die erregenden Spektrallinien sind, um so kurzwelliger wird das Schwärzungsmaximum.

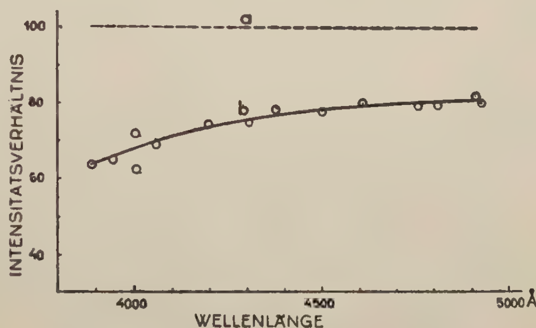


FIG. 3.
Intensitätsverhältnisse der sichtbaren Bande bei $820^0 C$: *a*) bei *Cd*-Funkenlichtanregung; *b*) bei *Mg*-Funkenlichtanregung.

Bei Anregung mit *Cd*-Funkenlicht kann mit der Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Schwärzungsmaximums in Richtung der kürzeren Wellenlängen beobachtet werden.* So wurde für $680^0 C$ ein Maximum bei 4650 ± 10 Å und für $820^0 C$ ein solches bei 4620 ± 10 Å gefunden. Diese Erscheinung steht offenbar mit einer Erregungsänderung im Zusammenhang. Bei Anregung mit *Mg*-Funkenlicht wurde im untersuchten Bereich ein Schwärzungsmaximum bei 4590 ± 10 Å gefunden. Die dazugehörigen Photometerkurven sind nicht angegeben.

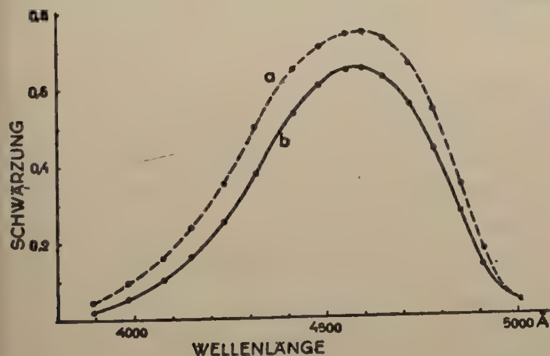


FIG. 4.
Schwärzungskurven der sichtbaren Bande bei $820^0 C$: *a*) bei *Cd*-Funkenlichtanregung; *b*) bei *Mg*-Funkenlichtanregung.

Da der $2\,^3P_1$-Elektronenzustand aus dem $2\,^1P_1$-Zustand angeregt wird, hielt ich es für zweckmässig, das Intensitätsverhältnis der sichtbaren Bande zur VAN DER LINGENschen nochmals zu verfolgen. Es wurde bestätigt, dass erstens das Intensitätsverhältnis der sichtbaren Bande zur VAN DER LINGENschen bei kurzwelliger Anregung grösser ist als bei langwelliger, und zweitens, dass das Intensitätsverhältnis in beiden Fällen mit der Temperaturerhöhung wächst.

* Vgl. auch *(1)*.

Schlussbemerkungen

Es konnte beobachtet werden, dass die im sichtbaren Gebiet gele-gene Fluoreszenzbande einen von der Temperatur des *Cd*-Dampfes unc der Wellenlänge der erregenden Strahlung abhängigen Intensitätsverlau aufweist. Die letztere Erscheinung dürfte darauf hindeuten, dass sich da statistische Gleichgewicht bei den Trägern der sichtbaren Bande unter der gegebenen Versuchsbedingungen nicht völlig einstellt.

Eine relativ starke Abhängigkeit der Lage der Intensitätsmaxima vor der Wellenlänge der erregenden Strahlung könnte unter Berücksichtigun der Rotationsenergie zu erklären versucht werden; dann müsste allerding angenommen werden, dass keine grössere Einwirkung der Atomstösse au die Verteilung der Rotationsenergie bei der Überführung vom $2\,^1P_1$ - zum $2\,^3P_1$ - Zustand vorkommt. Verschiedene Ausgangszustände des Moleküls im $2\,^1P_1$-Zustand müssten (für verschiedene Wellenlängen der erregender Strahlung) bei einer bestimmten Temperatur, d. h. bei einer bestimmter Energieverteilung der stossenden Atome, verschiedene Zustände im $2\,^3P_1$-Zustand erreichen, was sich im Intensitätsverlauf des Spektrums äusserr würde, wenn die Moleküle die sichtbare Bande vor dem Erreichen de statistischen Gleichgewichts ausstrahlten.

Eine Änderung in der Intensitätsverteilung wäre auch dann zu erwarten, wenn die Energieverteilung der stossenden Atome bei einem bestimmten Ausgangspunkt (bei konstanter Wellenlänge der erregenden Strahlung) geändert werden würde, d. h. wenn die Temperatur des *Cd*-Dampfes geändert werden würde.

Das veränderliche Intensitätsverhältnis der sichtbaren Bande zu der VAN DER LINGENschen Banden in Abhängigkeit von der Wellenlänge de erregenden Strahlung sowie auch von der Temperatur des Dampfes, schein darauf hinzuweisen, dass eher ein Übergang von den höheren Schwingungs-niveaus des $2\,^1P_1$ - Elektronenzustandes zum $2\,^3P_1$ - Zustand bei energie-ärmeren Atomstössen erfolgt, als ein solcher von den niedrigeren Schwingungsniveaus.

Zum Schluss möchte ich es nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. S PIEŃKOWSKI für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit ir seinem Institut und für die erteilten Ratschläge herzlichst zu danken. Ausserdem spreche ich auf diesem Wege Herrn Doc. Dr. JABŁOŃSKI unc Herrn Doc. Dr. KAPUŚCIŃSKI für die wertvollen Diskussionen meiner Dank aus.

Endlich fühle ich mich verpflichtet, dem *„Zarząd Funduszu Kultury Narodowej"* für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Durchführung der Untersuchungen ermöglichte, bestens zu danken.

Streszczenie

W dawniejszej pracy (*2*) wzmiankowano, że pasma fluktuacyjne widzialnej części widma fluorescencji nasyconej pary kadmu mogą być ze wzrostem temperatury obserwowane dalej w kierunku fal krótkich. Powyższa właściwość wskazuje na wzrost natężenia widma w kierunku fal krótkich.

Ponieważ zmienność rozkładu natężenia pasma widzialnego stoi poniekąd w sprzeczności z dotychczasowymi poglądami (wyrażonymi również na Zjeździe Fizyków Polskich w końcu września 1936 r.) przeprowadzono badania, które miały na celu wyjaśnienie tej kwestii.

W niniejszej pracy stwierdzono, że rozkład natężenia wyżej wspomnianego pasma zależy od temperatury pary nasyconej. Pewne obserwacje wskazują, że rozkład ten należy również i od długości fali światła pobudzającego. Ze wzrostem temperatury wzrasta znacznie natężenie pasma w kierunku fal krótkich; poza tym daje się zaobserwować przy długofalowym pobudzeniu nieco silniejszy spadek natężenia w kierunku fal krótkich, aniżeli przy pobudzeniu krótkofalowym. Maksimum natężenia pasma jest tym bardziej długofalowe, im bardziej krótkofalowe jest pobudzenie.

Korzystając z posiadanego materiału można było jeszcze raz prześledzić stosunek natężenia pasma widzialnego do pasma VAN DER LINGENA. Wartość stosunku jest przy krótkofalowym pobudzeniu większa, aniżeli przy długofalowym; ze wzrostem temperatury wartość ta rośnie w obu przypadkach.

Otrzymane wyniki posłużyły do wysunięcia pewnych wniosków.

Literaturverzeichnis

1. KAPUŚCIŃSKI, W.: *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* Fasc. VIII, **5** (1927).

2. KOTECKI, A.: *Acta Phys. Pol.* **4**, 489 (1936).

Die Deformierbarkeit der Moleküle im elektrischen Felde

Deformacja cząsteczek w polu elektrycznym

Von A. PIEKARA, Physikalisches Laboratorium des SUŁKOWSKI — Gymnasiums, Rydzyna, Polen

(*Eingegangen am 10. Juni 1937*)

Verallgemeinerung der vom Verfasser früher entwickelten Theorie der *DK* — Änderung unter dem Einfluss des elektrischen Feldes. Anwendung auf das Nitrobenzolmolekül. Erläuterung der Tatsache, dass das elektrische Feld eine viel grössere Verminderung der *DK* sehr verdünnter Nitrobenzol — Hexan — Lösungen hervorruft, als dies der Orientierung der Moleküle entspricht.

In der DEBYEschen Theorie der elektrischen Sättigung wird bekanntlich angenommen, dass jedes im elektrischen Felde **F** befindliche Dipolmolekül ein elektrisches Moment **m** annimt, dessen Komponenten in Bezug auf ein beliebiges molekülfestes Koordinatensystem mit

$$m_i = \mu_i + \sum_j a_{ij} \alpha_j F \tag{1}$$

bezeichnet werden können. [μ_i — Komponenten des permanenten Moments μ; a_{ij} — Komponenten eines symmetrischen Polarisierbarkeitstensors; α_j — Richtungskosinusse des elektrischen Vektors **F**; $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$]. Die Komponente dieses Moments auf die Feldstärkerichtung m_F ist dann durch

$$m_F = A_1 + A_2 F \tag{2}$$

gegeben, wo

$$A_1 = \sum_i \mu_i \alpha_i , \tag{2a}$$

$$A_2 = \sum_i \sum_j a_{ij} \alpha_i \alpha_j \tag{2b}$$

ist.

Im Folgenden wollen wir **F** in Richtung einer der Achsen eines raumfesten Koordinatensystems annehmen und weiter nur mit dem Skalar F rechnen. Dann ist die potentielle Energie eines in bestimmter Lage befindlichen Moleküls

$$u = -\int_0^F m_F \,.\, \mathrm{d}F = -A_1 F - \frac{1}{2} A_2 F^2. \tag{3}$$

Mit Hilfe des BOLTZMANNschen Satzes kann der statistische Mittelwert $\overline{\overline{m_F}}$ des Moments in der Feldstärkerichtung

$$\overline{\overline{m_F}} = \frac{\overline{m_F \cdot e^{-\frac{u}{kT}}}}{\overline{e^{-\frac{u}{kT}}}} \tag{4}$$

berechnet werden, wo der Strich rechts den geometrischen Mittelwert bezeichnet. $\overline{\overline{m_F}}$ wird mit genügender Annäherung berechnet, indem die Glieder höchsten bis zur dritten Potenz von F mitgenommen werden. Es ergibt sich dann

$$\overline{\overline{m_F}} = \left(a + \frac{\mu^2}{3\,kT}\right) F + (\Theta_1 + 2\Theta_2 - \Theta_3) F^3, \tag{5}$$

wo:

$$a = \frac{1}{3}(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \tag{5a}$$

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2, \tag{5b}$$

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\,kT} [(a_{11} - a_{22})^2 + (a_{22} - a_{33})^2 + (a_{33} - a_{11})^2 + \\ + 6(a_{12}^2 + a_{23}^2 + a_{31}^2)], \tag{5c}$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(a_{11} - a_{22}) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(a_{22} - a_{33}) + \\ + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(a_{33} - a_{11}) + 6(\mu_1 \mu_2 a_{12} + \mu_2 \mu_3 a_{23} + \mu_3 \mu_1 a_{31})], \tag{5d}$$

$$\Theta_3 = \frac{\mu^4}{45k^3T^3} \tag{5e}$$

ist.

Das zweite Glied von (5) ist für die elektrische Sättigung verantwortlich. *

Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass zur genauen Berechnung des zweiten Gliedes von $\overline{m_F}$, streng genommen, nicht mit dem Moment und mit der Energie, die nur bis zur ersten bezw. zweiten Potenz von F entwickelt sind, gerechnet werden kann. Es muss vielmehr m_F und u bis zur zweiten bezw. zur dritten Potenz von F entwickelt werden. Deshalb setzen wir an, dass sich die Komponenten des Moments folgendermassen ausdrükken lassen

$$m_i = \mu_i + \sum_j a_{ij}\alpha_j F + \sum_j \sum_k p_{ijk}\alpha_j\alpha_k F^2, \tag{6}$$

wo p_{ijk} die auf das gleiche molekülfeste Koordinatensystem bezogenen Komponenten eines Tensors dritten Ranges sind. Dieser Ansatz besagt, dass sich das elektrische Moment des Moleküls nicht nur aus einem festen Dipolmoment (nullte Annäherung) und aus einem durch die Verschiebung verursachten Moment (erste Annäherung) zusammensetzt, sondern dass dazu noch ein dem Quadrat der Feldstärke proportionales „Deformationsmoment" (zweite Annäherung) beiträgt. Das kann man sich etwa so vorstellen, dass das Deformationsmoment durch eine Biegung der Valenzen und eine Verschiebung der Atomgruppen im Molekül, als Folge von Kräftewirkungen zwischen den in jenen Gruppen induzierten Momenten, entsteht (da auch das Verschiebungsmoment infolge einer Deformation des Moleküls entsteht, sollte das letzte Glied von (6) eher Deformationsmoment zweiter Ordnung genannt werden); die p_{ijk} werden Koeffizienten der elektrischen Deformierbarkeit des Moleküls genannt.

Die Komponente m_F des Gesamtmoments in der Feldstärkerichtung ergibt sich dann zu

$$m_F = A_1 + A_2F + A_3F^2, \tag{7}$$

wo

---

* Es sei hier betont, dass die Formel (5) in der Fachliteratur irrtümlicherweise mit Θ_2 ohne Faktor 2 auftritt, ähnlich wie beim KERReffekt. Während dies für den KERReffekt zutrifft, erscheint bei Θ_2 im Falle der elektrischen Sättigung der Faktor 2. Glücklicherweise führt der erwähnte Fehler, wegen der Kleinheit von Θ_2 im Verhältnis zu Θ_3, zu keinen merklich fehlerhaften Resultaten (vgl. z. B. (2)).

Es möge hier noch der physikalische Sinn dieses doppelt gerechneten Θ_2 geklärt werden. Beim KERReffekt entspricht Θ_2 bekanntlich dem Einstellen der Dipole im Richtungsfelde, wobei die Dipole die anisotropen Moleküle mit sich richten und dadurch die optische Polarisation ändern. In der elektrischen Sättigung dagegen tritt ausserdem noch das Einstellen der Dipole im schwachen Messfelde auf, was bewirkt, dass die Moleküle, wegen ihrer Anisotropie, durch das Richtungsfeld weiter gerichtet werden—dieser Wirkung soll das zweite Θ_2 entsprechen.

$$A_3 = \sum_i \sum_j \sum_k p_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \tag{7a}$$

ist.

Statt (3) wird die potentielle Energie des Moleküls durch

$$u = -A_1 F - \frac{1}{2} A_2 F^2 - \frac{1}{3} A_3 F^3 \tag{8}$$

gegeben.

Die oben angeführten Werte für m_F und u dienen zur Berechnung von $\overline{\overline{m_F}}$, unter Benutzung von (4), indem die e - Funktion in eine Reihe entwickelt wird. Da aus Experimenten bekannt ist, dass die durch das elektrische Feld herforgerufenen DK - Änderungen auch von der vierten Potenz der Feldstärke abhängen, obwohl diese Abhängigkeit sehr schwach ist *(2, 8)* wollen wir in der Berechnung von $\overline{\overline{m_F}}$ noch die Glieder mit F^5 mitberücksichtigen. Dann führt eine etwas längere aber einfache Rechnung zu dem Resultat

$$\overline{\overline{m_F}} = \left(a + \frac{\mu^2}{3kT}\right) F + (\Theta_1 + 2\,\Theta_2 - \Theta_3 + 4\,\Delta_1)\, F^3 + (\Delta_2 + \Delta_3 + \ldots)\, F^5. \tag{9}$$

Es erscheinen drei neue „Deformationsglieder”, von denen eins (Δ_1) bei F^3 auftritt. Sie sind Abkürzungen für die Ausdrücke

$$\Delta_1 = \frac{1}{45kT} \sum_i \sum_j{}' \mu_i \,(3\,p_{iii} + p_{ijj} + p_{jij} + p_{jji}), \tag{9a}$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{315\,kT} \left[15 \sum_i p_{iii}^2 + 3 \sum_i \sum_j{}' \left(\sum_{\substack{Perm\\ iiijj}} p_{l_1 l_2 l_3} p_{l_4 l_5 l_6} \right) + \right.$$

$$\left. + \sum_{\substack{Perm\\ 112233}} p_{l_1 l_2 l_3} p_{l_4 l_5 l_6} \right], \tag{9b}$$

$$\Delta_3 = \frac{1}{315 k^3 T^3} \left[15 \sum_i \mu_i^3 \, p_{iii} + 3 \sum_i \sum_j{}' \left(\sum_{\substack{Perm\\ iiijj}} \mu_{l_1} \mu_{l_1} \mu_{l_3} p_{l_4 l_5 l_6} \right) + \right.$$

$$\left. + \sum_{\substack{Perm\\ 112233}} \mu_{l_1} \mu_{l_2} \mu_{l_3} p_{l_4 l_5 l_6} \right] - \frac{\mu^2}{k^2 T^2} \Delta_1. \tag{9c}$$

Hier soll z. B. $\sum_{\substack{Perm\\ iiijj}} p_{l_1 l_1 l_3}\, p_{l_4 l_5 l_6}$ eine Summation auf alle Permutationen der Indizes *(iiijj)* bezeichnen, so, dass die Summe $p_{iii} p_{ijj} + p_{iii} p_{jij} + p_{iij} p_{iij} + p_{iji} p_{iij} + \ldots$ entsteht. Ähnliches gilt für andere Summationen.

$\sum_j{}'$ besagt, dass die Summe auf alle Indizes mit Ausnahme von $i=j$ auszudehnen ist.* Weitere, bei F^5 auftretende, Glieder sind zu vernachlässigen.**

Aus (9) kann der statistische Mittelwert der elektrischen Polarisierbarkeit des Moleküls als $\overline{\overline{\alpha}} = \frac{\partial \overline{\overline{m}}_F}{\partial F}$ berechnet werden. Zieht man von diesem Werte die Polarisierbarkeit des Moleküls im schwachen Felde $\left(a + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$ ab, so erhält man den Ausdruck für die infolge eines zusätzlichen starken Feldes auftretende Änderung $\Delta\overline{\overline{\alpha}}$ der Polarisierbarkeit eines Moleküls. Sie ist durch

$$\Delta\overline{\overline{\alpha}} = 3\,(\Theta_1 + 2\Theta_2 - \Theta_3 + 4\Delta_1)\,F^2 + 5\,(\Delta_2 + \Delta_3)\,F^4.$$

gegeben. Andererseits führt die LORENTZ - LORENTZsche Beziehung zu

$$\Delta\varepsilon = 4\pi n \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \Delta\overline{\overline{\alpha}},$$

---

* In einer früheren Arbeit (*3*) sind die Deformationsglieder für einen Spezialfall, für den Fall nämlich, dass p_{ljk} für $j \neq k$ verschwindet, berechnet worden. In genannter Arbeit sind etwas andere Bezeichnungen benutzt worden, und zwar: $D_1^e = 12\Delta_1$ und $D_2^e = 5\Delta_2$. — Es sei hier noch bemerkt, dass die Idee von der Möglichkeit einer so bedeuteden Rolle der elektrischen Deformation der Moleküle in der Sättigungserscheinung ihren Ursprung von der Idee einer „magnetischen Deformation" genommen hat (s. den ersten Teil der zitierten Arbeit). Diese letzte Idee wird jedoch von dem Experiment (angesichts der negativen Ergebnisse der Untersuchungen über die Existenz der magnetischen Änderung der DK) nicht gestützt (*4*, *5*). Die Idee der elektrischen Deformierbarkeit hat sich aber in der elektrischen Sättigung als fruchtbar erwiesen.

** Davon sind die Glieder $3\Delta_4 + \Theta_4$ zu nennen, wobei

$$\Delta_4 = \frac{1}{315\,k^2T^2}\left[15\sum_i \mu_i\, a_{ii}\, p_{iii} + 3\sum_i\sum_j{}'\left(\sum_{\substack{Perm.\\ iiijj}} \mu_{l_1}\, a_{l_2l_3}\, p_{l_4l_5l_6}\right) + \sum_{\substack{Perm.\\ 112233}} \mu_{l_1}\, a_{l_2l_3}\, p_{l_4l_5l_6}\right] - \frac{a}{kT}\Delta_1 \qquad (9d)$$

das Deformationsglied und

$$\Theta_4 = \frac{2}{945}\,\frac{\mu^6}{k^5T^5} \qquad (9e)$$

das Orientierungsglied bezeichnet.

wo n die Teilchenzahl pro cm^3 und $\Delta\varepsilon$ die Änderung der *DK* im elektrischen Felde bedeutet. Berücksichtigt man noch, dass für Gase, Dämpfe und vielleicht für nicht assoziierte Flüssigkeiten

$$F = \frac{\varepsilon + 2}{3} E$$

ist, wo E die äussere elektrische Feldstärke bedeutet, so ergibt sich

$$\Delta\varepsilon = 4\pi n \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^4 [3(\Theta_1 + 2\Theta_2 - \Theta_3 + 4\Delta_1)E^2 + 5\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 (\Delta_2 + \Delta_3)E^4]. \quad (10)$$

Diese Formel ist auf unendlich verdünnte Lösungen angewandt worden (*8*), wobei das letzte Glied unberücksichtigt geblieben ist. Der Deformationsanteil des Nitrobenzolmoleküls wurde zu

$$[\Delta_1] \text{ (aus Hex.)} = -5 . 10^{-32}$$

berechnet. Vermutlich ist die obige Zahl, wegen der Koppelung an das Lösungsmittel, ihrem absoluten Werte nach zu klein. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass die Änderungen des elektrischen Momentes, statistisch gemittelt, zu seiner Verkleinerung führen; demnach bedingt also der Deformationsanteil eine zusätzliche Verkleinerung der *DK*.

Wie kann dieses Ergebnis an Hand des Molekülmodells gedeutet werden? Im Folgenden möge mit allem Vorbehalt ein Vorschlag für eine derartige Deutung gemacht werden. Wir wollen annehmen, dass die Deformation des Nitrobenzolmoleküls vorwiegend durch eine Verschiebung der beiden am Stickstoff liegenden Sauerstoffatome hervorgerufen wird, infolge gegenseitiger Wirkung der in den Sauerstoffatomen induzierten Verschiebungsmomente. Aus fig. 1 ergibt sich $\mu_1 = \mu_2 = 0$; $\mu_3 = \mu$; $p_{311} = +2p$ (Vergrösserung des Moments, wegen Anziehung der in O induzierten und in einer Gerade angeordneten Dipole, wobei $p > 0$); $p_{322} = p_{333} = -p$ (Verkleinerung des Moments, wegen Abstossung der in O induzierten und parallel angeordneten Dipole); weiter nehmen wir an, dass alle übrigen Deformationskoeffizienten p_{ijk} vernachlässigt werden können. So ergibt sich aus (9a), (9b) und (9c)

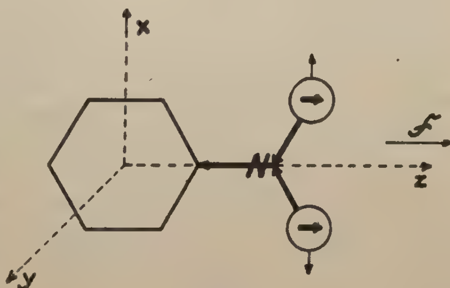


FIG. 1.

Modellmässige Darstellung einer etwaigen Deformation des Nitrobenzolmoleküls (im Falle **F** ∥ z).

$$\Delta_1 = -\frac{2\mu p}{45 kT},$$

$$\Delta_2 = \frac{4p^2}{63kT},$$

$$\Delta_3 = \frac{2\mu^3 p}{315k^3T^3}.$$

Es ist also ersichtlich, dass tatsächlich $\Delta_1 < 0$ ist, so wie es vom Experiment gefordert wird. Setzt man nun für p den Wert 2.10^{-26} ein, also eine Zahl von derselben Grössenordnung wie die auf Grund des RAMAN-Effektes erwartete* ($\sim 10^{-26}$) und die aus den KAUTSCHen Messungen für Äthyläther und Chloroform ermittelte, so ergibt sich für unseren Fall

$$\Delta_1 = -9 \cdot 10^{-32},$$

also eine Zahl, die der Grössenordnung nach sehr gut mit der Erfahrung übereinstimmt.**

Endlich sei noch bemerkt, dass der durch das Experiment geforderte Wert $p \cong 10^{-26}$ besagt, dass sich die betreffenden Atome oder Atomgruppen nur um etwa $\frac{p}{e}$ (e — Elementarladung), also um 10^{-16} *cm* im Felde Eins (ESE) verschieben. In einem Felde von 100 *KV/cm* würde diese Verschiebung nur 0,001 Å erreichen. Es ist merkwürdig, dass eine so winzige Deformation, die zum Beispiel bei der Beugung der Röntgenstrahlen noch jenseits der Beobachtungsmöglichkeiten liegt, sich in der elektrischen Sättigung als Effekt äussert, der sogar den Orientierungseffekt überschreitet.

Auch auf dem Gebiete der RAMANstreuung liegt der Einfluss des elektrischen Feldes jenseits der Beobachtungsmöglichkeiten, was experimentell von GAERTNER und RAMM und theoretisch von BUCHHEIM gezeigt wurde (*1*).

Es soll hier noch hervorgehoben werden, dass in sehr konzentrierten Nitrobenzollösungen, wie auch im reinen, gut getrockneten, Nitrobenzol unter dem Einfluss des elektrischen Feldes eine Zunahme der *DK* stattfindet (*6*). Diese merkwürdige Erscheinung hat einen ganz anderen Mechanismus, der a. a. O. besprochen worden ist (*7*).

---

* (*3*), s. die Anmerkung bei der Korrektur.

** Unter Benutzung des gleichen Wertes von p erhält man

$$\Delta_2 + \Delta_3 = +0{,}8 \cdot 10^{-39},$$

was wieder gut mit der Erfahrung übereinstimmt, weil die Abweichungen von der Linearität von $\Delta\varepsilon$ mit E^2 (s. Fig. 1 in der Arbeit (*8*)) zu einem Wert für $\Delta_2 + \Delta_3$ führen, der das gleiche Vorzeichen und dieselbe Grössenordnung (10^{-39}) hat. Die genaue Berechnung von $\Theta_2 - \Theta_3$ ist noch unmöglich, weil die Abweichungen kaum die Messfehlergrenze überschreiten.

Streszczenie

Autor opiera się na wprowadzonej już poprzednio hypotezie, że cząsteczka pod wpływem pola elektrycznego ulega t. zw. deformacji drugiego rzędu, t. zn. takiej, której skutkiem jest powstanie indukowanego momentu, proporcjonalnego do kwadratu natężenia pola. Odkształcenie to może być wywołane rozsuwaniem się grup atomów w cząsteczce i wyginaniem się wiązań. Autor uogólnia opracowaną dawniej przez siebie teorię opartą na tej hypotezie. Otrzymane wzory tłumaczą anomalne zachowanie stałej dielektrycznej bardzo rozcieńczonych roztworów nitrobenzenu, umieszczonych w silnym polu elektrycznym. Wyznaczony stąd współczynnik deformacji zgadza się co do rzędu wielkości z przewidywanym na podstawie zjawiska RAMANA.

Literaturverzeichnis

1. BUCHHEIM, W.: *Phys. ZS.* **36**, 694 (1935).
2. KAUTSCH, F.: *Phys. ZS.* **29**, 105 (1928).
3. PIEKARA, A.: *Acta Phys. Pol.* **4**, 163 (1935).
4. „ „ *C. R.* **202**, 206 (1936).
5. „ „ et SCHÉRER, M.: *C. R.* **202**, 1156 (1936).
6. „ „ et PIEKARA, B.: *C. R.* **203**, 852 (1936).
7. „ „ *C. R.* **204**, 1106 (1937).
8. „ „ *Phys. ZS.* **38** (1937), im Druck.

Bemerkung über die »Spiegelsymmetrie« der Fluoreszenz- und Absorptionsbanden in Lösungen.

Uwagi w sprawie „zwierciadlanej symetrii" pasm fluorescencyjnych i absorpcyjnych w roztworach.

Von Peter PRINGSHEIM in Brüssel.

(Eingegangen am 19. Juni 1937).

Bei theoretischen Begründung bezw. Einschränkung des Gesetzes von der „Spiegelsymmetrie" darf nicht von der Annahme ausgegangen werden, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen allen oberen und allen unteren Kernschwingungsniveaus gleich gross seien. Extrem grosse Abweichungen von den Symmetrie mussen auftreten, sobald Prädissoziationsprozesse u. dergl. für dass Absorptionsspektrum in Betracht zu ziehen sind. Als Beispiel wird das Uranylsulfat in wässeriger Lösung angeführt.

LEWSCHIN (*2*, *3*) hat vor längerer Zeit rein empirisch ein Gesetz aufgestellt, wonach die Absorptions- und Fluoreszenzbanden fluoreszierender flüssiger Lösungen nach Frequenzen aufgetragen und bei richtiger Wahl des Massstabes eine vollkommene Spiegelsymmetrie in Bezug auf eine mittlere Frequenz ν_0 aufweisen. Neuerdings haben JABŁOŃSKI (*1*) und LEWSCHIN (*4*) unabhängig und nach etwas verschiedenen Methoden eine theoretische Herleitung dieses Gesetzes gegeben und seinen Gültigkeitsbereich ensprechend eingeschränkt. Ich möchte zunächst — was übrigens schon durch eine Diskussionsbemerkung des Herrn BEUTLER geschehen ist — darauf hinweisen, dass neue Rechnungen sich hier eigentlich ganz erübrigen, da es sich einfach um eine Übertragung der in der Theorie der Banden zweiatomiger Moleküle allgemein angewandten Gedanken handelt, wobei nur die Annahme hinzukommt, dass ebenso wie im Grundzustand auch im angeregten Elektronenzustand sich durch Zusammenstösse die der Temperatur entsprechende warhrscheinlichste Verteilung der Moleküle auf die Schwingungsenergieniveaus immer einstellt. Es folgt daraus, dass, wie im Absorptionsspektrum die Übergänge $0', 1', 2' \leftarrow 0''$ überwiegen und die von hö-

heren Niveaus $1''$, $2''$ ... ausgehenden Folgen nur wenig beitragen, so auch im Fluoreszenzspektrum der Hauptanteil aus der Folge: $0' \rightarrow 0''$, $1''$, $2''$ ... besteht, wozu schwächere Intensitäten der aus den Niveaus $1'$, $2'$ ... stammenden Serien kommen. Diese mögen zunächst vernachlässigt werden. Die LEWSCHINsche Hypothese lässt sich in zwei unabhängige Voraussetzungen zerlegen: 1. gleichmässige Ausdehnung den beiden Progressionen im Frequenzenmassstab zu beiden Seiten des „Symmetriezentrums", das durch die Bande $0' \longleftrightarrow 0''$ gebildet wird; 2. gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge mit gleichen Δv unabhängig vom Vorzeichen. Symmetrie ist bezüglich den ersten Voraussetzung *nur* vorhanden, wenn $\omega' = \omega''$. Wenn, wie beim Benzol z. B., die Grundschwingung des erregten Zustandes um ca. 10% kleiner ist, als im Grundzustand, so ist das Absorptionspektrum im Frequenzenmassstab auf eine entsprechend viel kürzere Strecke zusammengedrängt als das Emissionspektrum. Durch das Hinzutreten der aus höheren Schwingungsniveaus stammenden Folgen wird an der Symmetrie nichts geändert, solange $\omega' = \omega''$, andernfalls wird die Assymmetrie in der „räumlichen" Verteilung der beiden Spektren noch grösser. Da diese Dinge alle, wie gesagt, allgemein bekannt sind, braucht nicht länger darüber gesprochen zu werden.

Die zweite Voraussetzung behandelt JABŁOŃSKI quantenmechanisch und das ist auch die einzig mögliche Art, zu irgendwelchen Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeiten zu gelangen — unbeschadet des von BEUTLER gemachten Einwandes, dass das FRANCK- CONDON- Prinzip ohne Berücksichtigung der Elektronenterm-Eigenfunktionen keine exakte, quantitative, Berechnung gestattet. Die halbempirische Beweisführung dagegen, die LEWSCHIN verwendet, beruht augenscheinlich auf einer irrtümlichen Überlegung: aus der Tatsache, dass alle Partien einer Fluoreszenzbande, die ja z. T. aus verschiedenen oberen Niveaus $0'$, $1'$, $2'$ ... des erregten Moleküls stammen, gleich schnell mit derselben mittleren Dauer τ abklingen, und dass sich diese Abklingung durch eine einfache Exponentialfunktion darstellen lässt, schliesst er, dass auch alle diese Übergänge die nämliche Wahrscheinlichkeit $A_{k'l''}$ (bei LEWSCHIN w_{kl}) haben müssen. Diese Behauptung scheint zu einer sicher mit der Erfahrung im Widerspruch stehenden Folgerung zu zwingen: die Intensitätsverteilung in einem Absorptionsspektrum wäre dann nur von der statistischen Verteilung der Moleküle auf die Schwingungsniveaus des Grundzustandes abhängig, und bei sehr tiefen Temperaturen, wo nur $v'' = 0$ vorkommt, müsste die Intensität über die Absorptionsfolge $0'$, $1'$, $2' \leftarrow 0''$, die allein übrig bleibt, konstant sein. Nun ist aber die Grundlage der ganzen Überlegung, dass in einer Zeit $t \ll \tau$ sich immer das Wärmegleichgewicht einstellt; denn die Intensität in der Fluoreszenzbande ist unabhängig von den Wellenlänge des erregenden Lichtes, und zwar, soweit es sich beobachten lässt,

vom Anfang des Emissionsprozesses an. Hätte an sich jedes Schwingungsniveau eine andere natürliche Lebensdauer $\tau_0, \tau_1, \tau_2 \ldots$, wobei $\frac{1}{\tau_k} = \sum_{l''=0}^{l''=\infty} A_{k'l''}$, und wäre etwa $\tau_0 < \tau_1$, so müssten zwar die Moleküle im Zustand $v' = 0$ schneller aussterben als die im Zustand $v' = 1$, wenn beide isoliert wären. Infolge des dauernden Energieaustausches aber wird jedes verarmende Niveau von den anderen her im richtigen Verhältnis wieder aufgefüllt und es ergibt sich für alle zusammen eine gemeinsame mittlere Abklingungszeit τ. In einem Gas von niedrigem Druck dagegen ist zu erwarten, dass die einzelnen von verschiedenen oberen Niveaus k' ausgehenden Resonanzserien wirklich ungleiche Abklingungsdauer besitzen; eine Berechnung derselben dürfte allerdings auf beträchtliche Schwierigkeiten stossen, weil jede sich wieder aus der reziproken Übergangswahrscheinlichkeiten nach allen Schwingungsniveaus des Grundzustandes zusammensetzt. Der Schluss, dass weil alle $A_{k'l''}$ den gleichen Wert besitzen a fortiori auch $A_{k'l''} = A_{l'k''}$ sein müsse, ist somit nicht stichhaltig; die Bedingungen, unter denen diese Beziehung gleichwohl besteht, sind von JABŁOŃSKI angegeben worden.

Dass nur, wenn Absorptions- und Emissionsprozess demselben Elektronensprung entsprechen, in ersten Annäherung eine Symmetrie zwischen den zugehörenden Banden existieren kann, ist von beiden Autoren betont worden. Es lassen sich aber leicht Fälle angeben, wo sie auch dann nicht vorhanden ist; es braucht dazu nur, was bei komplizierten Molekülen häufig zutrifft, die Potentialkurve des oberen Elektronenzustandes von einer zur Prädissoziation führenden Abstossungskurve geschnitten zu werden. Dann verläuft von einem gegebenen v' — Wert an die Absorptionsbande ganz anders als die Emissionsbande oberhalb des entsprechenden v'' — Wertes; in Gasen verwischt sich nicht nur die Struktur der Teilbanden, sondern es kann eine beträchtliche Vergrösserung der Gesamtabsorption auftreten; wie sich entsprechende Effekte in den Absorptionsspektren von Lösungen, wo sie sicher auch vorkommen, auswirken ist z. Z. noch kaum bekannt. Ein kürzlich von mir beobachteter Fall, in dem vermutlich durch eine derartige Störung die Symmetrie in Bezug auf die Intensitätsverteilung vollständig vernichtet wird, sei hier erwähnt. Es handelt sich um das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum der Uranylsalze in wässeriger Lösung. Diese bestehen bekanntlich im wesentlichen ebenfalls aus je einer Progression der oben genannten Art:

$$\nu_{Fl} = \nu_0 - v\omega''; \; \nu_{Abs} = \nu_0 + v\omega', \text{ wobei } \omega'' \sim 850 \; cm^{-1}, \; \omega' \sim 720 \; cm^{-1}.$$

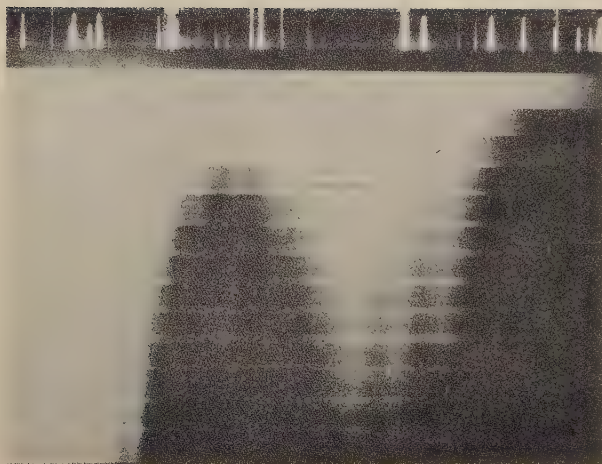
Fig. 1 zeigt das Fluoreszenzspektrum von $^1/_{20}$ normaler Uranylsulfatlösung zwischen 6250 und 4760 Å, erregt mit der Hg - Lampenstrahlung durch



↑
0—0

FIG. 1.

Fluoreszenzspektrum von $UO_2\ PO_4$ in $^1/_{20}$ normalen wässerigen Lösung.



↑
0—0

FIG. 2.

Absorptionsspektrum von $UO_2\ PO_4$ in $^1/_{20}$ normalen wässerigen Lösung.

ein WOODsches Schwarzglas. Fig. 2 das Absorptionsspektrum der gleichen Lösung in von 5 bis 60 *mm* wachsenden Schichtdicken zwischen 4970 und 3620 Å. Die $0' — 0''$ - Banden bei 4920 bezw. 4910 Å (sie fallen nicht genau zusammen) sind auf beiden Spektren durch einen Pfeil markiert; rechts von diesem ist im Fluoreszenzspektrum noch schwach die Bande $1' \rightarrow 0''$ zu erkennen, während die analoge von anderen Autoren gelegentlich beobachtete Absorptionsbande $0' \leftarrow 1''$ nicht zu sehen ist. Lässt man diese unberücksichtigt, so nehmen in der Emission die Intensitäten mit wachsendem Ordnungsnummer ziemlich stetig ab: die Banden $0' — 0''$ und $0' \rightarrow 1''$ sind bei weitem die stärksten, während die Bande $0' \rightarrow 5''$ nur eben noch wahrnehmbar erscheint. Dass die Empfindlichkeitsverteilung der verwandten Platte (Agfa Isopan) dabei nicht in Rechnung gesetzt wurde, dürfte für den quantitativen Intensitätsverlauf nicht viel ausmachen. Im Absorptionsspektrum dagegen ist schon die Bande $0' \leftarrow 0''$ viel schwächer als $1' \leftarrow 0''$, vor allem aber wächst dann die Gesamtabsorption bis $5' \leftarrow 0''$ ausserordentlich stark an um zwischen $6' \leftarrow 0''$ und $10' \leftarrow 0''$ wieder abzufallen. Auf die Einzelheiten dieser Verhältnisse wird an anderer Stelle eingegangen, hier sollte nur darauf hingewiesen werden, dass in einem relativ einfachen Fall, wo die Kernschwingungsniveaus noch übersichtlich getrennt sind und in Bezug auf die Abstände der einzelnen Banden vom gemeinsamen Ausgangspunkt noch eine gewisse Symmetrie herrscht (von irgend einer Konvergenz ist weder in der Emissions- noch in der Absorptionsserie etwas zu sehen), in Bezug auf die Intensitätsverteilung auch im entferntesten nicht mehr von einer Spiegelsymmetrie die Rede sein kann.* Desto überraschender wirkt es, dass, wie das reichhaltige von LEWSCHIN beigebrachte Material beweist, im Falle der so viel komplizierter gebauten Farbstoffmoleküle die zur theoretischen Ableitung des Spiegelsymmetriegesetzes gemachten idealisierenden Voraussetzungen meist mit guter Annäherung erfüllt sein müssen. Vielleicht trägt dazu gerade die vollständige „Verschmierung" der überhaupt nicht mehr trennbaren Schwingungsniveaus in beiden Elektronenzuständen bei.

Streszczenie

Teoretycznego uzasadnienia czy też ograniczenia prawa „symetrii zwierciadlanej" nie można opierać na założeniu, że prawdopodobieństwa

* Eine ganz ähnliche anomale Intensitätsverteilung haben Herr VOGELS und ich kürzlich auch im Absorptionsspektrum des Benzopyrens in alkoholischer Lösung beobachtet. Auch hat JABŁOŃSKI (*1*) auf starke Abweichungen von der Spiegelsymmetrie für manche Farbstofflösungen aufmerksam gemacht.

przejść pomiędzy wszystkimi górnymi i wszystkimi dolnymi poziomami drgań jądrowych w cząsteczkach mają tę samą wartość. Jeśli w widmie absorpcyjnym należy brać pod uwagę procesy predysocjacji i t. p., muszą wystąpić krańcowo wielkie odstępstwa od symetrii. Jako przykład można przytoczyć siarczan uranylu w roztworze wodnym.

Literaturverzeichnis

1. Jabłoński, A.: *Acta Phys. Pol.* **5**, 271 (1935).
2. Lewschin, W.: *ZS. f. Phys.* **72**, 368 u. 382 (1931).
3. Lewschin, W.: *ZS. f. Phys. Chem. U. R. S. S.* **2**, 641 (1931).
4. Lewschin, W.: *Acta Phys. Chem. U. R. S. S.* **6**, 213 (1937).

TREŚĆ—CONTENTS—SOMMAIRE—INHALT